

Docket No.: 21581-00317-US  
(PATENT)

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of:  
Akihiko Yamashita et al.

Application No.: 10/791,730

Confirmation No.: 5304

Filed: March 4, 2004

Art Unit: 1755

For: CEMENT ADMIXTURE AND CEMENT  
COMPOSTION

Examiner: Not Yet Assigned

**CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS**

MS Missing Parts - OIPE  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:


Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. 119 based on the following prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
Japan	2003-104419	April 8, 2003

In support of this claim, a certified copy of the said original foreign application is filed herewith.

Dated: June 4, 2004

Respectfully submitted,

By   
Burton A. Amernick

Registration No.: 24,852  
CONNOLLY BOVE LODGE & HUTZ LLP  
1990 M Street, N.W., Suite 800  
Washington, DC 20036-3425  
(202) 331-7111  
(202) 293-6229 (Fax)  
Attorney for Applicant

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    4 月    8 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 1 0 4 4 1 9  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 1 0 4 4 1 9 ]

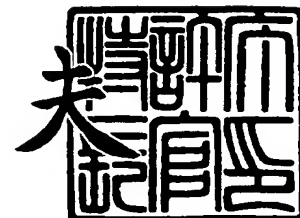
出      願      人                      株式会社日本触媒  
Applicant(s):



2 0 0 4 年    2 月 2 7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 0 1 4 3 7 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 K0009203

【提出日】 平成15年 4月 8日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C04B 24/26

【発明の名称】 セメント混和剤及びセメント組成物

【請求項の数】 6

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

    【氏名】 山下 明彦

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

    【氏名】 田中 宏道

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区千鳥町 1 4 - 1 株式会社日本触媒内

    【氏名】 宇野 亨

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都豊島区池袋 2 丁目 6 1 番 1 1 号

    【氏名】 恩田 義幸

【特許出願人】

    【識別番号】 000004628

    【住所又は居所】 大阪府大阪市中心区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号

    【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

    【代表者】 柳田 浩

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 008291

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

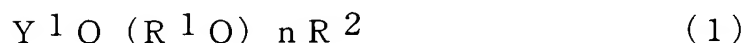
【発明の名称】 セメント混和剤及びセメント組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 共重合体 (A)、不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a)、アルケニル基を有しない非重合性の (ポリ) アルキレングリコール (B) 及びオキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基とカルボキシル基とを有する重合体 (C) の 4 成分を必須成分として含み、かつ、不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) の含有量が共重合体 (A) に対して 1～100 質量%であり、アルケニル基を有しない非重合性の (ポリ) アルキレングリコール (B) の含有量が共重合体 (A) に対して 1～50 質量%であり、オキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基とカルボキシル基とを有する重合体 (C) の含有量が共重合体 (A) に対して 1～10,000 質量%であるセメント混和剤であって、

該共重合体 (A) は、該不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) 由来の構成単位 (I) とマレイン酸系単量体 (b) 由来の構成単位 (II) とを必須の構成単位として有し、かつ、構成単位 (I) と構成単位 (II) とが各々全構成単位中の 1 質量%以上を占めるものであり、

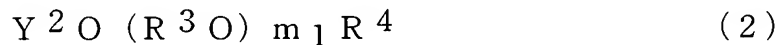
該不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) は、下記一般式 (1) ;



(式中、 $Y^1$  は炭素原子数 2～4 のアルケニル基を表わし、 $R^2$  は水素原子又は炭素原子数 1～30 の炭化水素基を表わし、 $R^1O$  は炭素原子数 2～18 のオキシアルキレン基の 1 種又は 2 種以上の混合物を表わし、 $n$  はオキシアルキレン基の平均付加モル数であり 1～500 の数を表わす。) で表わされるものであることを特徴とするセメント混和剤。

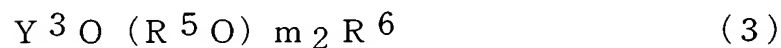
【請求項 2】 共重合体 (A1)、共重合体 (A2)、不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a1)、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a2) 及びアルケニル基を有しない非重合性の (ポリ) アルキレングリコール (B) の 5 成分を必須成分として含み、かつ、不飽和 (ポリ)

）アルキレングリコールエーテル系単量体（a 1）と不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（a 2）との合計量が共重合体（A 1）と（A 2）との合計量に対して 1～100 質量%であり、アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）の含有量が共重合体（A 1）と（A 2）との合計量に対して 1～50 質量%であり、共重合体（A 2）の含有量が共重合体（A 1）に対して 1～10,000 質量%であるセメント混和剤であって、該共重合体（A 1）は、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a 1）由来の構成単位（I'）とマレイン酸系単量体（b）由来の構成単位（II）とを必須の構成単位として有し、かつ、構成単位（I'）と構成単位（II）とが各々全構成単位中の 1 質量%以上を占めるものであり、該不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a 1）は、下記一般式（2）；



（式中、 $Y^2$  は炭素原子数 2～4 のアルケニル基を表わし、 $R^4$  は水素原子又は炭素原子数 1～30 の炭化水素基を表わし、 $R^3O$  は炭素原子数 2～18 のオキシアルキレン基の 1 種又は 2 種以上の混合物を表わし、 $m_1$  はオキシアルキレン基の平均付加モル数であり、1～100 の数を表わす。）で表わされるものであり、

該共重合体（A 2）は、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（a 2）由来の構成単位（I''）とマレイン酸系単量体（b）由来の構成単位（II）とを必須の構成単位として有し、かつ、構成単位（I''）と構成単位（II）とが各々全構成単位中の 1 質量%以上を占めるものであり、該不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（a 2）は、下記一般式（3）；



（式中、 $Y^3$  は炭素原子数 2～4 のアルケニル基を表わし、 $R^6$  は水素原子又は炭素原子数 1～30 の炭化水素基を表わし、 $R^5O$  は炭素原子数 2～18 のオキシアルキレン基の 1 種又は 2 種以上の混合物を表わし、 $m_2$  はオキシアルキレン基の平均付加モル数であり、 $6 \sim 500$  の数を表わし、 $m_2 - m_1 \geq 5$  である。

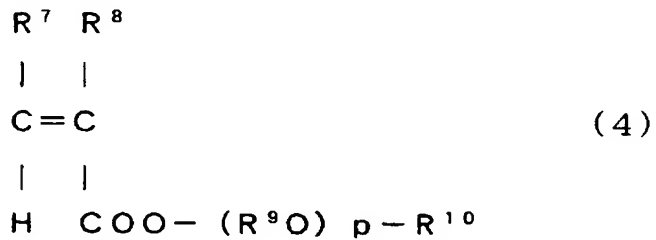
) で表わされるものである

ことを特徴とするセメント混和剤。

【請求項 3】 前記重合体 (C) は、(ポリ) アルキレングリコールモノ (メタ) アクリル酸エステル系単量体 (d) 由来の構成単位 (I V) と不飽和モノカルボン酸系単量体 (e) 由来の構成単位 (V) とを必須の構成単位として有し、かつ、構成単位 (I V) と構成単位 (V) とが各々全構成単位中の 1 質量% 以上を占める重合体 (D) であり、

該 (ポリ) アルキレングリコールモノ (メタ) アクリル酸エステル系単量体 (d) は、下記一般式 (4) ;

【化 1】

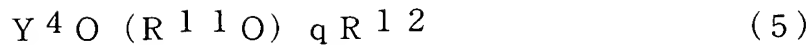


(式中、 $R^7$  及び  $R^8$  は同一若しくは異なって、水素原子又はメチル基を表わし、 $R^{10}$  は水素原子又は炭素原子数 1 ~ 30 の炭化水素基を表わし、 $R^9O$  は炭素原子数 2 ~ 18 のオキシアルキレン基の 1 種又は 2 種以上の混合物を表わし、 $p$  はオキシアルキレン基の平均付加モル数であり、1 ~ 500 の数を表わす。) で表わされるものである

ことを特徴とする請求項 1 に記載のセメント混和剤。

【請求項 4】 前記重合体 (C) は、不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (f) 由来の構成単位 (V I) とマレイン酸系単量体 (b) 由来の構成単位 (I I) とを必須の構成単位として有し、かつ、構成単位 (V I) と構成単位 (I I) とが各々全構成単位中の 1 質量% 以上を占める重合体 (E) であり、

該不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (f) は、下記一般式 (5) ;



(式中、 $Y^4$ は炭素原子数5～8のアルケニル基を表わし、 $R^{12}$ は水素原子又は炭素原子数1～30の炭化水素基を表わし、 $R^{11}O$ は炭素原子数2～18のオキシアルキレン基の1種又は2種以上の混合物を表わし、 $q$ はオキシアルキレン基の平均付加モル数であり1～500の数を表わす。)で表わされるものである

ことを特徴とする請求項1に記載のセメント混和剤。

【請求項5】 アルケニル基を有しない非重合性の(ポリ)アルキレングリコール(B)を構成するオキシアルキレン基が、炭素原子数が2～18のオキシアルキレン基の1種又は2種以上の混合物であり、該アルケニル基を有しない非重合性の(ポリ)アルキレングリコールの末端基が、水素原子、炭素原子数1～30のアルキル基又は(アルキル)フェニル基であることを特徴とする、請求項1から4のいずれかに記載のセメント混和剤。

【請求項6】 請求項1から5のいずれかに記載のセメント混和剤、セメント及び水を必須成分として含むことを特徴とする、セメント組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、セメント混和剤及びこれを用いてなるセメント組成物に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

セメント組成物は、強度及び耐久性に優れたセメント硬化物を与えることから、建築物外壁材、建築物構造体等の用途に広く用いられている。このようなセメント組成物としては、セメントに水を添加したセメントペーストや、これに細骨材である砂を混合したモルタル、さらに粗骨材である小石を混合したコンクリート等が挙げられ、通常、空気連行性や流動性を高めるために、セメント混和剤が加えられているが、近年、その重要性が認識され、技術革新が盛んに行われている。

##### 【0003】

セメント混和剤の任務は、セメント組成物を減水しても十分な分散性を発揮してその流動性及び施工性を確保でき、減水による耐久性及び強度向上を実現すると同時に、経時的に安定した分散性を保持して良好なセメント組成物を獲得するところにある。そして昨今のコンクリート業界では、このような性能を実現するコンクリートが強く求められており、これを達成するには単位水量の低減と共に、流動性低下の防止が重要な課題となっている。

#### 【0004】

各種セメント混和剤のうち、特にポリカルボン酸系のセメント分散剤は、ナフタレン系等の他のセメント分散剤に比べて高い分散性能を発揮する点で有利であり、このようなセメント分散剤として、特定の不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体とマレイン酸系単量体とを特定の比率で用いて導かれる共重合体を含むセメント分散剤が提案されている（例えば、特許文献1、特許文献2参照。）。

#### 【0005】

又、特定の不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体とマレイン酸系単量体とを特定の比率で用いて導かれる共重合とポリカルボン酸系セメント分散剤とを組み合わせたセメント分散剤が提案されている（例えば、特許文献3、特許文献4参照。）。

#### 【0006】

しかしながら、これらのポリカルボン酸系セメント分散剤も、経時による分散性能の低下を完全に解消するまでには到っておらず、さらに、高強度コンクリートに必要とされる高減水率領域においては、コンクリート組成物のワーカビリティの低下といった問題が生じている。すなわち、高減水率領域では、コンクリートの流動性が低下し、特に高シェアー下における粘性が高くなり、ポンプ圧送時のポンプ負荷が極めて大きくなってポンプ圧送に弊害が生じているのが現状である。特に、冬場等で気温が15℃以下の場合には、コンクリートの温度も気温と同様に低下し、コンクリートの粘性が高くなり、ワーカビリティの低下が著しくなる上に、セメント分散剤の初期の分散性が低下して、必要添加量が増加したり、混練に長時間を要して生産性が低下するという問題が生じている。従って、高

減水率領域においても高い分散性と分散保持性とを発揮することができるとともに、低温時においても十分な粘性低減性と初期分散性を発揮するセメント分散剤について工夫の余地があった。

#### 【0 0 0 7】

##### 【特許文献 1】

特開昭 5 7 - 1 1 8 0 5 8 号公報（第 1 頁）

##### 【特許文献 2】

特開平 9 - 1 4 2 9 0 5 号公報（第 1 - 2 頁）

##### 【特許文献 3】

特開平 5 - 3 0 6 1 5 2 号公報（第 1 - 2 頁）

##### 【特許文献 4】

特開平 5 - 3 4 5 6 4 7 号公報（第 1 - 2 頁）

#### 【0 0 0 8】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、高減水率領域においても高い分散性と分散保持性とを発揮するとともに、低温時においても十分な初期分散性と粘性低減性を発揮してワーカビリティを改善しうるセメント混和剤及びこれを用いてなるセメント組成物を提供することにある。

#### 【0 0 0 9】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討の結果、特定の不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）と、マレイン酸系単量体（b）とを共重合させて得られる、分子中に（ポリ）オキシアルキレン基とカルボキシル基とを有する特定の共重合体（A）と、特定の不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）と、アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）と、オキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基とカルボキシル基とを有する重合体（C）との 4 成分を必須とする配合物が、高減水率領域においても高い分散性と分散保持性とを発揮すると同時に、低温時の初期分散性と粘性低減性にも優れたセメント混和剤として有用であることを見出し、本発明を完成す

るに到った。

### 【0010】

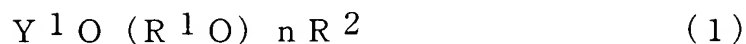
即ち、本発明は、下記1)～6)に示す構成からなる。

### 【0011】

1) 共重合体(A)、不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)、アルケニル基を有しない非重合性の(ポリ)アルキレングリコール(B)及びオキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基とカルボキシル基とを有する重合体(C)の4成分を必須成分として含み、かつ、不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)の含有量が共重合体(A)に対して1～100質量%であり、アルケニル基を有しない非重合性の(ポリ)アルキレングリコール(B)の含有量が共重合体(A)に対して1～50質量%であり、オキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基とカルボキシル基とを有する重合体(C)の含有量が共重合体(A)に対して1～10,000質量%であるセメント混和剤であって、

上記共重合体(A)は、上記不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)由来の構成単位(I)とマレイン酸系単量体(b)由来の構成単位(II)とを必須の構成単位として有し、かつ、構成単位(I)と構成単位(II)とが各々全構成単位中の1質量%以上を占めるものであり、

上記不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)は、下記一般式(1)；



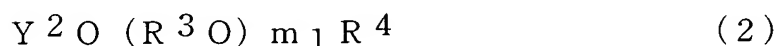
(式中、 $Y^1$ は炭素原子数2～4のアルケニル基を表わし、 $R^2$ は水素原子又は炭素原子数1～30の炭化水素基を表わし、 $R^1O$ は炭素原子数2～18のオキシアルキレン基の1種又は2種以上の混合物を表わし、 $n$ はオキシアルキレン基の平均付加モル数であり1～500の数を表わす。)で表わされるものであることを特徴とするセメント混和剤。

### 【0012】

2) 共重合体(A1)、共重合体(A2)、不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a1)、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単

量体 (a 2) 及びアルケニル基を有しない非重合性の (ポリ) アルキレングリコール (B) の 5 成分を必須成分として含み、かつ、不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a 1) と不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a 2) との合計量が共重合体 (A 1) と (A 2) との合計量に対して 1 ~ 100 質量%であり、アルケニル基を有しない非重合性の (ポリ) アルキレングリコール (B) の含有量が共重合体 (A 1) と (A 2) との合計量に対して 1 ~ 50 質量%であり、共重合体 (A 2) の含有量が共重合体 (A 1) に対して 1 ~ 10, 000 質量%であるセメント混和剤であって、

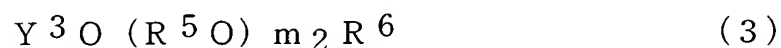
上記共重合体 (A 1) は、不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a 1) 由来の構成単位 (I') とマレイン酸系単量体 (b) 由来の構成単位 (II) とを必須の構成単位として有し、かつ、構成単位 (I') と構成単位 (II) とが各々全構成単位中の 1 質量%以上を占めるものであり、  
上記不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a 1) は、下記一般式 (2) ;



(式中、 $Y^2$  は炭素原子数 2 ~ 4 のアルケニル基を表わし、 $R^4$  は水素原子又は炭素原子数 1 ~ 30 の炭化水素基を表わし、 $R^3 O$  は炭素原子数 2 ~ 18 のオキシアルキレン基の 1 種又は 2 種以上の混合物を表わし、 $m_1$  はオキシアルキレン基の平均付加モル数であり、1 ~ 100 の数を表わす。) で表わされるものであり、

上記共重合体 (A 2) は、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a 2) 由来の構成単位 (I'') とマレイン酸系単量体 (b) 由来の構成単位 (II) とを必須の構成単位として有し、かつ、構成単位 (I'') と構成単位 (II) とが各々全構成単位中の 1 質量%以上を占めるものであり、

上記不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a 2) は、下記一般式 (3) ;



(式中、 $Y^3$  は炭素原子数 2 ~ 4 のアルケニル基を表わし、 $R^6$  は水素原子又は炭素原子数 1 ~ 30 の炭化水素基を表わし、 $R^5 O$  は炭素原子数 2 ~ 18 のオキ

シアルキレン基の1種又は2種以上の混合物を表わし、 $m_2$ はオキシアルキレン基の平均付加モル数であり、 $6 \sim 500$ の数を表わし、 $m_2 - m_1 \geq 5$ である。

)で表わされるものである

ことを特徴とするセメント混和剤。

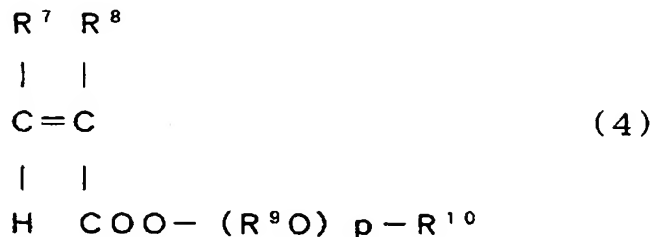
### 【0013】

3) 上記重合体(C)は、(ポリ)アルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体(d)由来の構成単位(IV)と不飽和モノカルボン酸系単量体(e)由来の構成単位(V)とを必須の構成単位として有し、かつ、構成単位(IV)と構成単位(V)とが各々全構成単位中の1質量%以上を占める重合体(D)であり、

上記(ポリ)アルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体(d)は、下記一般式(4)；

### 【0014】

#### 【化2】



### 【0015】

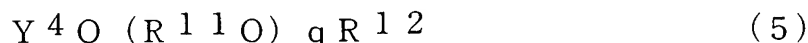
(式中、 $R^7$ 及び $R^8$ は同一若しくは異なって、水素原子又はメチル基を表わし、 $R^{10}$ は水素原子又は炭素原子数1～30の炭化水素基を表わし、 $R^9O$ は炭素原子数2～18のオキシアルキレン基の1種又は2種以上の混合物を表わし、 $p$ はオキシアルキレン基の平均付加モル数であり、 $1 \sim 500$ の数を表わす。)で表わされるものである

ことを特徴とする上記1)に記載のセメント混和剤。

### 【0016】

4) 上記重合体(C)は、不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単

量体 (f) 由来の構成単位 (VI) とマレイン酸系単量体 (b) 由来の構成単位 (II) とを必須の構成単位として有し、かつ、構成単位 (VI) と構成単位 (II) とが各々全構成単位中の 1 質量%以上を占める重合体 (E) であり、上記不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (f) は、下記一般式 (5) ;



(式中、 $Y^4$  は炭素原子数 5 ~ 8 のアルケニル基を表わし、 $R^{12}$  は水素原子又は炭素原子数 1 ~ 30 の炭化水素基を表わし、 $R^{11}O$  は炭素原子数 2 ~ 18 のオキシアルキレン基の 1 種又は 2 種以上の混合物を表わし、 $q$  はオキシアルキレン基の平均付加モル数であり 1 ~ 500 の数を表わす。) で表わされるものである

ことを特徴とする上記 1) に記載のセメント混和剤。

#### 【0017】

5) アルケニル基を有しない非重合性の (ポリ) アルキレングリコール (B) を構成するオキシアルキレン基が、炭素原子数が 2 ~ 18 のオキシアルキレン基の 1 種又は 2 種以上の混合物であり、該アルケニル基を有しない非重合性の (ポリ) アルキレングリコールの末端基が、水素原子、炭素原子数 1 ~ 30 のアルキル基又は (アルキル) フェニル基であることを特徴とする、上記 1) から 4) のいずれかに記載のセメント混和剤。

#### 【0018】

6) 上記 1) から 5) のいずれかに記載のセメント混和剤、セメント及び水を必須成分として含むことを特徴とする、セメント組成物。

#### 【0019】

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳しく説明する。

#### 【0020】

本発明のセメント混和剤は、共重合体 (A)、不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) (以下、単量体 (a) ともいう)、アルケニル基を有しない非重合性の (ポリ) アルキレングリコール (B) 及びオキシアルキレ

ン基又はポリオキシアルキレン基とカルボキシル基とを有する重合体 (C) の 4 成分を必須成分として含み、かつ、不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) の含有量が共重合体 (A) に対して 1 ~ 1 0 0 質量%であり、アルケニル基を有しない非重合性の (ポリ) アルキレングリコール (B) の含有量が共重合体 (A) に対して 1 ~ 5 0 質量%であり、オキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基とカルボキシル基とを有する重合体 (C) の含有量が共重合体 (A) に対して 0. 1 ~ 1 0, 0 0 0 質量%であるセメント混和剤である。

#### 【0 0 2 1】

上記共重合体 (A) は、セメント混和剤用の重合体であり、セメント組成物中で高い分散性能を発揮し、強度及び耐久性に優れたセメント硬化物を与えることができるものである。一方、上記オキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基とカルボキシル基とを有する重合体 (C) は、上記共重合体 (A) とは異なるセメント混和剤用の重合体である。本発明において、共重合体 (A)、単量体 (a)、アルケニル基を有しない非重合性の (ポリ) アルキレングリコール (B) 及びオキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基とカルボキシル基とを有する重合体 (C) は、それぞれ単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよく、さらに、3 種又は 4 種以上を併用してもよい。共重合体 (A) は、上記一般式 (1) で表わされる不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) 由来の構成単位 (I) とマレイン酸系単量体 (b) 由来の構成単位 (II) とを必須の構成単位として有するものであり、これらの構成単位 (I) 及び (II) は、それぞれ 1 種であってもよく、2 種以上であってもよい。本発明のセメント混和剤は、共重合体 (A)、単量体 (a)、アルケニル基を有しない非重合性の (ポリ) アルキレングリコール (B) 及びオキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基とカルボキシル基とを有する重合体 (C) の 4 成分の相乗効果により、高減水率領域においても高い分散性とスランプロス防止性を発揮することができるとともに、粘性低減性をも発揮してワーカビリティの改善が可能となる。

#### 【0 0 2 2】

上記共重合体 (A) は、上記一般式 (1) で表わされる不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) 由来の構成単位 (I) とマレイン酸系単

量体 (b) 由来の構成単位 (I I) とを必須の構成単位として有する重合体である。尚、共重合体 (A) は、後述の単量体 (c) 由来の構成単位 (I I I) を有していてもよい。これらの構造単位はそれぞれ 1 種であってもよく、2 種以上であってもよい。

### 【0023】

上記共重合体 (A) において、構成単位 (I) と構成単位 (I I) とが各々全構成単位中の 1 質量%以上を占めることが必要である。さらに、構成単位 (I) の占める割合が全構成単位中の 50 モル%以下であることが好ましい。上記構成単位 (I) の割合が 1 質量%未満では、共重合体 (A) 中に存在する不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) 由来のオキシアルキレン基の割合が少なすぎ、又、上記構成単位 (I I) の割合が 1 質量%未満では、共重合体 (A) 中に存在するマレイン酸系単量体 (b) 由来のカルボキシル基の割合が少なすぎ、いずれの場合も十分な分散性を発揮し得ないこととなる。一方、構成単位 (I) の占める割合は、不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) の重合性が低いことから、全構成単位中の 50 モル%以下であることが好ましい。尚、構成単位 (I) の占める割合としては、5 質量%以上が好ましく、10 質量%以上がより好ましく、20 質量%以上がさらに好ましく、30 質量%が特に好ましく、40 質量%以上が最も好ましい。又、共重合体 (A) における構成単位 (I) と構成単位 (I I) との合計の比率 (質量%) としては、共重合体 (A) 全体の 50 ~ 100 質量%が好ましく、70 ~ 100 質量%がより好ましい。

### 【0024】

上記共重合体 (A) を構成する各構成単位の比率は、構成単位 (I) / 構成単位 (I I) / 構成単位 (I I I) = 1 ~ 99 / 1 ~ 99 / 0 ~ 70 (質量%) の範囲が適当であるが、構成単位 (I) / 構成単位 (I I) / 構成単位 (I I I) = 5 ~ 99 / 1 ~ 70 / 0 ~ 50 (質量%) の範囲が好ましく、構成単位 (I) / 構成単位 (I I) / 構成単位 (I I I) = 10 ~ 98 / 2 ~ 60 / 0 ~ 50 (質量%) の範囲がより好ましく、構成単位 (I) / 構成単位 (I I) / 構成単位 (I I I) = 20 ~ 97 / 3 ~ 50 / 0 ~ 40 (質量%) の範囲がさらに好まし

く、構成単位 (I) / 構成単位 (II) / 構成単位 (III) = 30 ~ 97 / 3 ~ 45 / 0 ~ 35 (質量%) の範囲がとりわけ好ましく、構成単位 (I) / 構成単位 (II) / 構成単位 (III) = 40 ~ 96 / 4 ~ 40 / 0 ~ 30 (質量%) の範囲が最も好ましい (但し、構成単位 (I)、構成単位 (II) 及び構成単位 (III) の合計は 100 質量%である。)。目的とする優れた性能のセメント混和剤を得るためには、各構成単位の比率を上記の範囲内とするのが好ましい。

#### 【0025】

上記共重合体 (A) においては、共重合体 (A) 中のカルボキシル基を未中和型に換算した該共重合体 (A) 1 g 当りのカルボキシル基のミリ当量数 (meq / g) が 0.2 ~ 5.0 となるように、各構成単位の比率を設定することが好ましい。カルボキシル基のミリ当量数が 5.0 meq / g を超えると、スランプ保持性が低下傾向となるおそれがあり、他方、0.2 meq / g 未満であると初期の分散性が低下傾向となるおそれがある。カルボキシル基のミリ当量数 (meq / g) としては、0.3 以上がより好ましく、0.4 以上がさらに好ましい。又、4.5 以下がより好ましく、4.0 以下がさらに好ましく、3.5 以下が特に好ましい。カルボキシル基のミリ当量数 (meq / g) の範囲としては、0.3 ~ 4.5 がより好ましく、0.3 ~ 4.0 がさらに好ましく、0.4 ~ 3.5 が特に好ましい。尚、構成単位 (II) の比率の上限は、共重合体 (A) 中のカルボキシル基を未中和型に換算したときのカルボキシル基のミリ当量数が上記範囲となるように設定すればよい。

#### 【0026】

上記共重合体 (A) においては、マレイン酸系単量体 (b) 由来のカルボキシル基を有する構成単位 (II) 以外に、その他のカルボキシル基をもつ構成単位を有していてもよいことから、共重合体 (A) の上記カルボキシル基のミリ当量数は、構成単位 (II) に由来するカルボキシル基に起因するとは限られない。

#### 【0027】

上記「共重合体 (A) 中のカルボキシル基を未中和型に換算した該共重合体 (A) 1 g 当りのカルボキシル基のミリ当量数 (meq / g)」とは、共重合体 (

A) が塩を形成する場合を考慮したものであり、酸の場合と塩を形成した場合の計算方法を以下に挙げる。尚、以下の計算では、構成単位 (I I) 由来のカルボキシル基のみを例示しているが、カルボキシル基を有するその他の構成単位を含む場合には、これもカルボキシル基のミリ当量数に含めなければならない。

(計算例 1) : 単量体 (b) としてマレイン酸を用い、共重合組成比が単量体 (a) / 単量体 (b) = 90 / 10 (質量%) の場合、マレイン酸の分子量は 116 であり、かつ、マレイン酸は 1 分子中に 2 個のカルボキシル基を有する 2 価の酸であるので、単量体 (b) に由来するカルボキシル基を未中和型に換算した該重合体 1 g 当りのカルボキシル基のミリ当量数 (meq/g) =  $0.1 / (0.9 + 0.1) / (116 / 2) \times 1,000 = 1.72$  となる。

(計算例 2) : 単量体 (b) としてマレイン酸ジナトリウムを用い、共重合組成比が単量体 (a) / 単量体 (b) = 90 / 10 (質量%) の場合、マレイン酸ジナトリウムの分子量は 160、マレイン酸の分子量は 116 であり、かつ、マレイン酸は 1 分子中に 2 個のカルボキシル基を有する 2 価の酸であるので、単量体 (b) に由来するカルボキシル基を未中和型に換算した該重合体 1 g 当りのカルボキシル基のミリ当量数 (meq/g) =  $(0.1 \times 116 / 160) / (0.9 + 0.1 \times 116 / 160) / (116 / 2) \times 1,000 = 1.29$  となる。尚、重合時にはマレイン酸を用い、重合後にマレイン酸に由来するカルボキシル基を水酸化ナトリウムで完全に中和した場合も、この計算例と同様となる。

#### 【0028】

上記カルボキシル基のミリ当量数 (meq/g) は、上記のような単量体に基づいた計算法で算出する以外に、共重合体 (A) のカルボキシル基の対イオンの種類を考慮した上で、該共重合体 (A) の酸価を測定することによって算出することもできる。

#### 【0029】

上記共重合体 (A) は、例えば、構成単位 (I) を与える不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) と、構成単位 (I I) を与えるマレイン酸系単量体 (b) とを必須成分として含む単量体成分を共重合して製造することができるが、これに限定されない。例えば、単量体 (a) の代わりに、アルキ

レンオキシドを付加する前の単量体、即ち、(メタ)アリルアルコール等の不飽和アルコールを用い、これを重合開始剤の存在下で単量体(b)と共重合させた後、アルキレンオキシドを平均1~500モル付加する方法によっても得ることができる。尚、単量体成分を共重合する際には、必要に応じ、上記単量体と共重合可能なその他の単量体をさらに共重合させてもよい。

### 【0030】

上記一般式(1)において、オキシアルキレン基 $R^1O$ の炭素原子数としては、2~18が適当であるが、2~8が好ましく、2~4がより好ましい。又、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド等の中から選ばれる任意の2種類以上のアルキレンオキシド付加物については、ランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれの形態であってもよい。尚、親水性と疎水性とのバランス確保のため、オキシアルキレン基中にオキシエチレン基を必須成分として有することが好ましく、50モル%以上がオキシエチレン基であることがより好ましく、90モル%以上がオキシエチレン基であることがさらに好ましい。

### 【0031】

上記一般式(1)におけるオキシアルキレン基の平均付加モル数 $n$ は、1~500であることが適当である。好ましくは2以上であり、より好ましくは5以上であり、さらに好ましくは10以上であり、特に好ましくは15以上であり、最も好ましくは20以上であり、又、300以下である。又、好適範囲としては、2~500、5~500、10~500、10~300、15~500、20~300等が挙げられる。この平均付加モル数が小さいほど、得られる重合体の親水性が低下して分散性能が低下する傾向があり、一方、500を超えると、共重合反応性が低下する傾向となる。尚、平均付加モル数とは、単量体1モル中において付加している当該有機基のモル数の平均値を意味する。

### 【0032】

上記一般式(1)における $R^2$ は、水素原子又は炭素原子数1~30の炭化水素基であればよく、炭素原子数1~30の炭化水素基としては、例えば、炭素原子数1~30のアルキル基(脂肪族アルキル基又は脂環族アルキル基)、炭素原

子数 6～30 のフェニル基、アルキルフェニル基、フェニルアルキル基、（アルキル）フェニル基で置換されたフェニル基、ナフチル基等のベンゼン環を有する芳香族基等が好適である。R<sup>2</sup> においては、炭化水素基の炭素原子数が増大するに従って疎水性が大きくなり、分散性が低下するため、R<sup>2</sup> が炭化水素基の場合の炭素原子数としては、1～22 が好ましく、1～18 がより好ましく、1～12 がさらに好ましく、1～4 が特に好ましく、そして R<sup>2</sup> が水素原子の場合が最も好ましい。

#### 【0033】

上記一般式（1）における Y<sup>1</sup> で表わされるアルケニル基の炭素原子数としては、2～4 が適当であり、具体的には、ビニル基、アリル基、メタリル基、3-ブテニル基等が挙げられるが、炭素原子数 3～4 のアルケニル基がより好ましく、アリル基又はメタリル基が特に好ましい。

#### 【0034】

上記一般式（1）で表わされる不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）としては、例えば、アリルアルコール、メタリルアルコール等の不飽和アルコールにアルキレンオキシドを 1～500 モル付加して製造することができるが、具体的には、（ポリ）エチレングリコールアリルエーテル、（ポリ）エチレングリコールメタリルエーテル、（ポリ）エチレン（ポリ）プロピレングリコールアリルエーテル、（ポリ）エチレン（ポリ）プロピレングリコールメタリルエーテル、（ポリ）エチレン（ポリ）ブチレングリコールアリルエーテル、（ポリ）エチレン（ポリ）ブチレングリコールメタリルエーテル等が挙げられる。本発明では、構成単位（I）を与える単量体（a）として、これらの 1 種を単独で利用できるほか、2 種以上を併用することができる。

#### 【0035】

尚、上記一般式（1）で表わされる不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）として、オキシアルキレン基の平均付加モル数 n の異なる 2 種類以上の単量体（a）を組み合わせる用いることができる。好適な組み合わせとしては、n の差が 5 以上（好ましくは n の差が 10 以上、より好ましくは n の差が 20 以上）の 2 種類の単量体（a）の組み合わせ、又は、各々の平均付加モ

ル数  $n$  の差が 5 以上（好ましくは  $n$  の差が 10 以上、より好ましくは  $n$  の差が 20 以上）の 3 種類以上の単量体（ $a$ ）の組み合わせが好適である。さらに、組み合わせる  $n$  の範囲としては、平均付加モル数  $n$  が 1～100 の単量体（ $a$ ）と、6～500 の単量体（ $a$ ）との組み合わせ（但し  $n$  の差は 5 以上、好ましくは 10 以上、より好ましくは 20 以上）、平均付加モル数  $n$  が 1～40 の単量体（ $a$ ）と、40～500 の単量体（ $a$ ）との組み合わせ（但し  $n$  の差は 10 以上、好ましくは 20 以上）が好適である。尚、平均付加モル数  $n$  の異なる 2 種類以上の単量体（ $a$ ）を組み合わせる用いる場合は、全単量体（ $a$ ）の平均付加モル数  $n$  の平均値が 10～150 の範囲になるように単量体（ $a$ ）の組成比を調整することが好ましい。より好ましくは、15～120 の範囲であり、さらに好ましくは 20～100 の範囲である。

## 【0036】

本発明で用いられるマレイン酸系単量体（ $b$ ）としては、下記一般式（6）；

## 【0037】

## 【化 3】



## 【0038】

（式中、 $X$  は、 $-\text{OM}_2$  又は  $-\text{Z}- (\text{R}^{13}\text{O})_r \text{R}^{14}$  を表わし、 $\text{M}_1$ 、 $\text{M}_2$  は、それぞれ独立に、水素原子、一価金属、二価金属、アンモニウム基又は有機アンモニウム基を表わし、 $-\text{Z}-$  は、 $-\text{O}-$  又は  $-\text{NH}-$  を表わし、 $\text{R}^{13}\text{O}$  は、炭素原子数 2～18 のオキシアルキレン基の 1 種又は 2 種以上の混合物を表わし、 $\text{R}^{14}$  は、水素原子、炭素原子数 1～30 のアルキル基、フェニル基、アミノアルキル基、アルキルフェニル基又はヒドロキシアルキル基（アミノアルキル基、アルキルフェニル基、ヒドロキシアルキル基中のアルキル基の炭素原子数は 1～30 である）を表わし、 $r$  は、オキシアルキレン基の平均付加モル数であり

、0～500の数を表わす。但し、 $M_1$ が結合している酸素と、Xが結合している炭素とが結合して酸無水物基（ $-CO-O-CO-$ ）を形成しているものを含み、この場合、 $M_1$ 及びXは存在しない。）で表わされる単量体が好ましい。

#### 【0039】

上記マレイン酸系単量体（b）の例としては、特に限定はされないが、マレイン酸、及びその誘導体を挙げることができ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。マレイン酸の誘導体としては、特に限定はされないが、例えば、無水マレイン酸；マレイン酸と炭素原子数1～30のアルコールとのハーフエステル類；マレイン酸と炭素原子数1～30のアミンとのハーフアミド類；マレイン酸と炭素原子数1～30のアミノアルコールとのハーフアミドもしくはハーフエステル類；炭素原子数1～30のアルコールに炭素原子数2～18のアルキレンオキシドを平均1～500モル付加させた化合物（J）とマレイン酸とのハーフエステル類；該化合物（J）の片末端の水酸基をアミノ化した化合物とマレイン酸とのハーフアミド類；マレイン酸と炭素原子数2～18のグリコールもしくはこれらのグリコールの平均付加モル数2～500のポリアルキレングリコールとのハーフエステル；マレイン酸と炭素原子数2～18のグリコールもしくはこれらのグリコールの平均付加モル数2～500のポリアルキレングリコールとのハーフアミド；並びに、それらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩及び有機アンモニウム塩等が挙げられる。尚、一価金属としては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属が好適であり、二価金属としては、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属が好適であり、有機アンモニウムは、プロトン化した有機アミンであり、エタノールアンモニウム、ジエタノールアンモニウム、トリエタノールアンモニウム等のアルコールアンモニウムや、トリエチルアンモニウム等のアルキルアンモニウム等が好適である。中でもマレイン酸及びその塩、無水マレイン酸、マレイン酸エステル類からなる群より選ばれる1種以上の単量体を必須とするのが好ましく、マレイン酸又はその塩を必須とするのが特に好ましい。

#### 【0040】

上記共重合体（A）においては、必須の構成単位を与える単量体成分以外に、

その他の共重合可能な単量体 (c) を用いることができる。このような単量体 (c) により構成単位 (I I I) が形成されることになる。尚、単量体 (c) 由来の構成単位 (I I I) の占める割合は、本発明の効果を損なわない範囲内であればよいが、共重合体 (A) の全構成単位中の 0 ~ 50 質量% が好ましく、0 ~ 30 質量% がより好ましい。上記構成単位 (I I I) を与える単量体 (c) としては、単量体 (a) 及び/又は単量体 (b) と共重合可能な単量体であり、例えば、上記 (ポリ) アルキレングリコールモノ (メタ) アクリル酸エステル系単量体 (d)、上記不飽和モノカルボン酸系単量体 (e)、上記不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (f) 及び下記のその他の単量体 (g) 等が挙げられ、これらの 1 種又は 2 種以上を用いることができる。

#### 【0041】

フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等の不飽和ジカルボン酸類、及びこれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アンモニウム塩類；フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等の不飽和ジカルボン酸類と炭素原子数 1 ~ 30 のアルコールとのハーフエステル、ジエステル類；上記不飽和ジカルボン酸類と炭素原子数 1 ~ 30 のアミンとのハーフアミド、ジアミド類；上記アルコールやアミンに炭素原子数 2 ~ 18 のアルキレンオキシドを 1 ~ 500 モル付加させたアルキル (ポリ) アルキレングリコールと上記不飽和ジカルボン酸類とのハーフエステル、ジエステル類；上記不飽和ジカルボン酸類と炭素原子数 2 ~ 18 のグリコール又はこれらのグリコールの付加モル数 2 ~ 500 のポリアルキレングリコールとのハーフエステル、ジエステル類；メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、グリシジル (メタ) アクリレート、メチルクロトネート、エチルクロトネート、プロピルクロトネート等の不飽和モノカルボン酸類と炭素原子数 1 ~ 30 のアルコールとのエステル類。

#### 【0042】

トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、(ポリ) エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、(ポリ) エチレングリコール (ポリ) プロピレングリコールジ (メタ) アクリ

レート等の（ポリ）アルキレングリコールジ（メタ）アクリレート類；ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート等の多官能（メタ）アクリレート類；トリエチレングリコールジマレート、ポリエチレングリコールジマレート等の（ポリ）アルキレングリコールジマレート類；ビニルスルホネート、（メタ）アリルスルホネート、2-（メタ）アクリロキシエチルスルホネート、3-（メタ）アクリロキシプロピルスルホネート、3-（メタ）アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルスルホフェニルエーテル、3-（メタ）アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシスルホベンゾエート、4-（メタ）アクリロキシブチルスルホネート、（メタ）アクリルアミドメチルスルホン酸、（メタ）アクリルアミドエチルスルホン酸、2-メチルプロパンスルホン酸（メタ）アクリルアミド、スチレンスルホン酸等の不飽和スルホン酸類、並びに、それらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩及び有機アンモニウム塩；メチル（メタ）アクリルアミドのように不飽和モノカルボン酸類と炭素原子数1～30のアミンとのアミド類；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-メチルスチレン等のビニル芳香族類；1, 4-ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート、1, 5-ペンタンジオールモノ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールモノ（メタ）アクリレート等のアルカンジオールモノ（メタ）アクリレート類；ブタジエン、イソプレン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2-クロル-1, 3-ブタジエン等のジエン類。

### 【0043】

（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアルキルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド等の不飽和アミド類；（メタ）アクリロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル等の不飽和シアン類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の不飽和エステル類；（メタ）アクリル酸アミノエチル、（メタ）アクリル酸メチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノプロピル、（メタ）アクリル酸ジブチルアミノエチル、ビニルピリジン等の不飽和アミン類；

ジビニルベンゼン等のジビニル芳香族類；トリアリルシアヌレート等のシアヌレート類；（メタ）アリルアルコール、グリシジル（メタ）アリルエーテル等のアリル類；ポリジメチルシロキサンプロピルアミノマレインアミド酸、ポリジメチルシロキサンアミノプロピレンアミノマレインアミド酸、ポリジメチルシロキサンービスー（プロピルアミノマレインアミド酸）、ポリジメチルシロキサンービスー（ジプロピレンアミノマレインアミド酸）、ポリジメチルシロキサンー（1-プロピル-3-アクリレート）、ポリジメチルシロキサンー（1-プロピル-3-メタクリレート）、ポリジメチルシロキサンービスー（1-プロピル-3-アクリレート）、ポリジメチルシロキサンービスー（1-プロピル-3-メタクリレート）等のシロキサン誘導体。

#### 【0044】

尚、上記構成単位（I I I）を与える単量体（c）としては、上記（ポリ）アルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル系単量体（d）、上記不飽和モノカルボン酸系単量体（e）、上記不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（f）及び不飽和モノカルボン酸類と炭素原子数1～30のアルコールとのエステル類のいずれかが特に好ましく用いられる。

#### 【0045】

又、本発明のセメント混和剤においては、2種類以上の共重合体（A）を組み合わせて用いることができ、3種類以上、4種類以上の共重合体（A）の組み合わせも好適である。2種類以上の共重合体（A）の組み合わせとしては、例えば、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）由来の構成単位（I）とマレイン酸系単量体（b）由来の構成単位（I I）との割合（質量比又はモル比）の異なる2種類以上の共重合体（A）の組み合わせ、各共重合体において上記一般式（1）で示される不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）のオキシアルキレン基の平均付加モル数nの異なる2種類以上の共重合体（A）の組み合わせ等が可能である。例えば、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）由来の構成単位（I）とマレイン酸系単量体（b）由来の構成単位（I I）との割合（質量比又はモル比）の異なる2種類以上の共重合体（A）の組み合わせ、各共重合体において上記一般式（1）で示

される不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）のオキシアルキレン基の平均付加モル数  $n$  の異なる 2 種類以上の共重合体（A）の組み合わせ等が可能である。不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）由来の構成単位（I）とマレイン酸系単量体（b）由来の構成単位（II）との割合（質量比）の異なる 2 種類以上の共重合体（A）を組み合わせる場合は、各共重合体（A）中のマレイン酸系単量体（b）由来の構成単位（II）の割合が少なくとも 1（質量％）以上相違していることが好ましく、少なくとも 2（質量％）以上相違していることがより好ましく、少なくとも 3（質量％）以上相違していることがさらに好ましい。又、2 種類以上の共重合体（A）を組み合わせる場合に、各共重合体（A）中のカルボキシル基を未中和型に換算した該共重合体（A）1 g 当りのカルボキシル基のミリ当量数（meq/g）が少なくとも 0.1 以上相違していることが好ましく、少なくとも 0.2 以上相違していることがより好ましく、少なくとも 0.3 以上相違していることがさらに好ましい。

#### 【0046】

本発明のセメント混和剤は、上記一般式（1）で表わされる不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）を共重合体（A）に対して 1～100 質量％含有することが重要である。より好ましくは 2～100 質量％、さらに好ましくは 3～90 質量％、とりわけ好ましくは 5～80 質量％である。本発明においては、上記単量体（a）の含有量が上記範囲未満の場合には、スランプロス防止性と粘性低減性が充分とはならず、他方、上記範囲を超える場合には、セメントに対する分散性が低下して好ましくない。尚、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）としては、共重合体（A）の重合に用いた不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）、即ち、共重合体（A）の構成単位（I）を導いた不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）と同一であってもよいし、異なってもよい。さらに、2 種類以上の不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）を用いてもよい。

#### 【0047】

本発明のセメント混和剤は、アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アル

キレングリコール (B) を共重合体 (A) に対して 1 ~ 5 0 質量%含有することが重要である。より好ましくは 2 ~ 5 0 質量%、さらに好ましくは 2 ~ 4 0 質量%、とりわけ好ましくは 2 . 5 ~ 3 0 質量%である。本発明においては、アルケニル基を有しない非重合性の (ポリ) アルキレングリコール (B) の含有量が上記範囲未満の場合には、粘性低減性が充分とはならず、他方、上記範囲を超える場合には、セメントに対する分散性が低下して好ましくない。

#### 【0 0 4 8】

上記アルケニル基を有しない非重合性の (ポリ) アルキレングリコール (B) のオキシアルキレン基の炭素原子数としては、2 ~ 1 8 が適当であるが、2 ~ 8 が好ましく、2 ~ 4 がより好ましい。又、アルケニル基を有しない非重合性の (ポリ) アルキレングリコール (B) は水溶性であることが好ましく、親水性の高い炭素原子数が 2 のオキシアルキレン基、即ち、オキシエチレン基を必須成分として含むことが好ましく、5 0 モル%以上がオキシエチレン基であることがより好ましく、9 0 モル%以上がオキシエチレン基であることがさらに好ましい。又、オキシアルキレン基の繰り返し単位は同一であっても又は異なってもよく、オキシアルキレン基が 2 種以上の混合物の形態である場合には、ブロック状付加、ランダム状付加、交互状付加等のいずれの付加形態でもよい。又、アルケニル基を有しない非重合性の (ポリ) アルキレングリコール (B) の末端基は水素原子、炭素原子数 1 ~ 3 0 のアルキル基又は (アルキル) フェニル基が適当であるが、炭素原子数としては、1 ~ 2 2 が好ましく、1 ~ 1 8 がより好ましく、1 ~ 1 2 がさらに好ましく、1 ~ 4 が特に好ましく、水素原子の場合が最も好ましい。

#### 【0 0 4 9】

上記アルケニル基を有しない非重合性の (ポリ) アルキレングリコール (B) の重量平均分子量としては、GPC によるポリエチレングリコール換算で 1 0 0 以上であることが好ましい。より好ましくは、5 0 0 以上であり、さらに好ましくは、1, 0 0 0 以上である。又、2 0 0, 0 0 0 以下が好ましい。より好ましくは、1 0 0, 0 0 0 以下であり、さらに好ましくは、5 0, 0 0 0 以下である。又、好適範囲としては、好ましくは、1 0 0 ~ 2 0 0, 0 0 0 であり、より好

ましくは、500～100,000であり、さらに好ましくは、1,000～50,000である。

#### 【0050】

上記両末端基が水素原子であるアルケニル基を有しない非重合性の(ポリ)アルキレングリコール(B)として具体的には、(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、(ポリ)エチレン(ポリ)プロピレングリコール、(ポリ)エチレン(ポリ)ブチレングリコール等が挙げられるが、アルケニル基を有しない非重合性の(ポリ)アルキレングリコール(B)は水溶性であることが好ましいことから、親水性の高いオキシエチレン基を必須成分として含む(ポリ)アルキレングリコールが好ましく、90モル%以上のオキシエチレン基を必須成分として含む(ポリ)アルキレングリコールがより好ましい。中でも(ポリ)エチレングリコール又は(ポリ)エチレン(ポリ)プロピレングリコールが好ましく、(ポリ)エチレングリコールが最も好ましい。アルケニル基を有しない非重合性の(ポリ)アルキレングリコール(B)は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【0051】

本発明のセメント混和剤の必須成分である上記アルケニル基を有しない非重合性の(ポリ)アルキレングリコール(B)は、上記共重合体(A)の製造後に配合してもよいが、共重合体(A)を製造する際に、上記不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)と上記マレイン酸系単量体(b)とを必須成分として含む単量体成分以外に、アルケニル基を有しない非重合性の(ポリ)アルキレングリコール(B)をも含む組成物を原料として共重合反応を行うことによって、共重合体(A)とアルケニル基を有しない非重合性の(ポリ)アルキレングリコール(B)とを含有するセメント混和剤を得ることができる。

#### 【0052】

本発明で用いられる不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)は、アリルアルコール、メタリルアルコール等の不飽和アルコール類に、アルキレンオキシドを1～500モル付加することによって得ることができるが、この付加反応の際に、反応系に該不飽和アルコール類以外の飽和脂肪族アルコー

ル類（メタノール、エタノール等）や水等の活性水素を有する化合物が存在していると、主生成物である該単量体（a）以外に、該活性水素を有する化合物を出発物質とする（ポリ）アルキレングリコールを副生成物として含む組成物が得られる。本発明では、該単量体（a）の製造の際に副生する（ポリ）アルキレングリコールを除去せずに、主生成物である該単量体（a）以外に（ポリ）アルキレングリコールを副生成物として含む組成物を原料として共重合体（A）を調製するための共重合反応を行うことができ、この製造方法により、容易に上記共重合体（A）とアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）とを含有するセメント混和剤を得ることができる。このような製造方法により製造されるセメント混和剤は、本発明の好ましい形態の1つである。

#### 【0053】

尚、単量体（a）の製造の際に副生する（ポリ）アルキレングリコールが、両末端基が水素原子の（ポリ）アルキレングリコール、即ち、（ポリ）エチレングリコールや（ポリ）エチレン（ポリ）プロピレングリコール等の場合には、活性水素を2個有する水を出発物質としていることから、該（ポリ）アルキレングリコールの分子量は、活性水素を1個有する不飽和アルコール類を出発物質とする単量体（a）の分子量を上回り、通常、同程度から2倍程度の平均分子量となる。又、共重合体（A）の製造後に、さらにアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）を配合してもよく、配合するアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）は、副生成物として含まれていたアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）と同一であっても異なってもよい。

#### 【0054】

さらに、共重合体（A）を製造する際に、上記不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）、上記マレイン酸系単量体（b）及びアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）以外に、オキシアルキレン系消泡剤を配合した組成物を原料として共重合反応を行うことによって、共重合体（A）、アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）及びオキシアルキレン系消泡剤を含有するセメント混和剤を得るこ

とができる。疎水性が高いオキシアルキレン系消泡剤は、共重合体（A）と配合した場合に分離し易く貯蔵安定性が悪いという欠点があるが、上記の如く予めオキシアルキレン系消泡剤を配合した組成物を原料として共重合反応を行うことにより、貯蔵安定性の良好なセメント混和剤を得ることができる。

### 【0055】

上記オキシアルキレン系消泡剤としては、（ポリ）オキシエチレン（ポリ）オキシプロピレン付加物等のポリオキシアルキレン類；ジエチレングリコールヘプタチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシプロピレンブチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン 2-エチルヘキシルエーテル、炭素原子数 12～14 の高級アルコールへのオキシエチレンオキシプロピレン付加物等のポリオキシアルキレンアルキルエーテル類；ポリオキシプロピレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシアルキレン（アルキル）アリールエーテル類；2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオール、3-メチル-1-ブチン-3-オール等のアセチレンアルコールにアルキレンオキシドを付加重合させたアセチレンエーテル類；ジエチレングリコールオレイン酸エステル、ジエチレングリコールラウリル酸エステル、エチレングリコールジステアリン酸エステル等の（ポリ）オキシアルキレン脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタントリオレイン酸エステル等のポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル類；ポリオキシプロピレンメチルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル硫酸ナトリウム等のポリオキシアルキレンアルキル（アリール）エーテル硫酸エステル塩類；ポリオキシエチレンステアリン酸エステル等のポリオキシアルキレンアルキルリン酸エステル類；ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンラウリルアミン（プロピレンオキシド 1～20 モル付加、エチレンオキシド 1～20 モル付加物等）、アルキレンオキシドを付加させた硬化牛脂アミン（プロピレンオキシド 1～20 モル付加、エチレンオキシド 1～20 モル付加物等）等のポリオキシアルキレンアルキルアミン類；ポリオキシアルキレンアミド等が挙げられる。これらオキシアルキレン系消泡剤

は2種以上を併用してもよい。

#### 【0056】

上記オキシアルキレン系消泡剤を配合した組成物において、オキシアルキレン系消泡剤の配合比率は、共重合反応を行う単量体成分の合計量に対して0.01～10質量%の範囲が好ましく、0.05～5質量%の範囲がより好ましい。

#### 【0057】

尚、共重合反応を行う際に用いる不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）とアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）とを含む組成物において、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）100質量%に対するアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）の割合としては、50質量%以下とすることが好ましい。アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）の割合が50質量%を超える場合には、重合反応時の単量体濃度が低下して共重合体（A）の分子量が低下するおそれがある。より好ましくは、40質量%以下であり、さらに好ましくは、30質量%以下であり、特に好ましくは、20質量%以下である。又、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）100質量%に対するアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）の割合としては、0.5質量%以上とすることが好ましい。より好ましくは、1質量%以上であり、さらに好ましくは、1.5質量%以上であり、特に好ましくは、2.0質量%以上である。又、好適範囲としては、好ましくは、0.5～50質量%であり、より好ましくは、1～40質量%であり、さらに好ましくは、1.5～30質量%であり、特に好ましくは、2.0～20質量%である。上記範囲未満とするためには、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）の製造の際に副生するアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）の生成割合を小さくする必要がある。そのためには、不飽和アルコール類等のアルキレンオキシドの付加反応の際に用いる各種原料中又は反応装置の壁面や気相部に存在する水等の活性水素を有する不純物を反応系から除去するための脱水処理工程等に長時間を要したり、アルキレンオキシドの付加反応終了後にアルケニル基を有しない非重合性の（

ポリ) アルキレングリコール (B) を除去するための精製工程が必要となり、単量体 (a) の生産性が低下したりするため好ましくない。

#### 【0058】

上記不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) は、共重合体 (A) の製造後に配合してもよいが、共重合体 (A) を製造する際に、原料として用いた不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) が、共重合体 (A) に対して、1～100質量%残留している時点で重合反応を停止することによって、共重合体 (A) 以外に、不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) を共重合体に対して1～100質量%含有するセメント混和剤組成物を得ることができることから好ましい。

#### 【0059】

本発明のセメント混和剤の製造において、上記残留する不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) の比率が上記範囲未満の場合には、コンクリート組成物のワーカビリティが低下するおそれがあり、他方、上記範囲を超える場合には、セメントに対する分散性が低下するおそれがある。重合反応を停止する時点としては、より好ましくは、不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) が、共重合体 (A) に対して2質量%以上残留している時点であり、さらに好ましくは、3質量%以上、特に好ましくは、4質量%以上、最も好ましくは、5質量%以上残留している時点である。又、より好ましくは、90質量%以下、さらに好ましくは、80質量%以下、特に好ましくは、70質量%以下、最も好ましくは、50質量%以下、残留している時点である。又、好適範囲としては、好ましくは、2～100質量%残留している時点であり、より好ましくは、3～90質量%、さらに好ましくは、4～80質量%、特に好ましくは、5～70質量%、最も好ましくは、5～50質量%残留している時点である。

#### 【0060】

尚、共重合体 (A) の製造後に、さらに不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) を配合してもよく、配合する不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) は、共重合反応の単量体成分として用いた不

飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）と同一であっても異なっているもよい。

#### 【0061】

本発明のセメント混和剤を得るための上記共重合体（A）の好ましい製造方法は、上記不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）と上記マレイン酸系単量体（b）とを必須成分として含む単量体成分以外に、上記アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）をも含む組成物を原料として共重合反応を行い、かつ、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）が、共重合体（A）に対して1～100質量%残留している時点で重合反応を停止する方法である。この方法により、共重合体（A）、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）及びアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）の3成分を含む組成物を得ることができ、該組成物にさらにオキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基とカルボキシル基とを有する重合体（C）を添加することにより、本発明のセメント混和剤を容易に得ることができる。

#### 【0062】

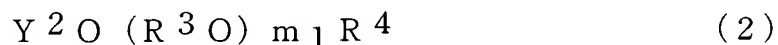
本発明におけるオキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基とカルボキシル基とを有する重合体（C）は、共重合体（A）とは異なる重合体であり、例えば、酸価、分子量、構成単位の構造、構成単位の組成等が異なる共重合体（A）（便宜上、共重合体（A'）という）、（ポリ）アルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル系単量体（d）由来の構成単位（IV）と不飽和モノカルボン酸系単量体（e）由来の構成単位（V）とを必須の構成単位として含む重合体（D）、単量体（a）とは異なる炭素原子数のアルケニル基を有する不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（f）由来の構成単位（VI）とマレイン酸系単量体（b）由来の構成単位（II）とを必須の構成単位として含む重合体（E）、特開平7-53645号公報、特開平8-208769号公報、特開平8-208770号公報の如くポリエーテル化合物に不飽和カルボン酸系単量体をグラフト重合した親水性グラフト重合体等が好適である。これらの中でも、上記共重合体（A'）、重合体（D）又は重合体（E）を用いるのが好

ましい。共重合体 (A')、重合体 (D) 及び重合体 (E) は、それぞれ単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

本発明において、オキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基とカルボキシル基とを有する重合体 (C) として、共重合体 (A) とは異なる共重合体 (A') を用いる場合に、特に好適な実施形態は、次の通りである。即ち、共重合体 (A1)、共重合体 (A2)、不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a1)、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a2) 及びアルケニル基を有しない非重合性の (ポリ) アルキレングリコール (B) の 5 成分を必須成分として含み、かつ、不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a1) と不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a2) との合計量が共重合体 (A1) と (A2) との合計量に対して 1~100 質量% であり、アルケニル基を有しない非重合性の (ポリ) アルキレングリコール (B) の含有量が共重合体 (A1) と (A2) との合計量に対して 1~50 質量% であり、共重合体 (A2) の含有量が共重合体 (A1) に対して 1~10,000 質量% であるセメント混和剤であって、

上記共重合体 (A1) は、不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a1) 由来の構成単位 (I') とマレイン酸系単量体 (b) 由来の構成単位 (II) とを必須の構成単位として有し、かつ、構成単位 (I') と構成単位 (II) とが各々全構成単位中の 1 質量% 以上を占めるものであり、

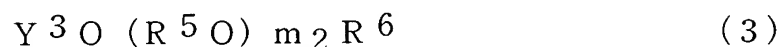
上記不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a1) は、下記一般式 (2) ;



(式中、Y<sup>2</sup> は炭素原子数 2~4 のアルケニル基を表わし、R<sup>4</sup> は水素原子又は炭素原子数 1~30 の炭化水素基を表わし、R<sup>3</sup>O は炭素原子数 2~18 のオキシアルキレン基の 1 種又は 2 種以上の混合物を表わし、m<sub>1</sub> はオキシアルキレン基の平均付加モル数であり、1~100 の数を表わす。) で表わされるものであり、

上記共重合体 (A2) は、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a2) 由来の構成単位 (I'') とマレイン酸系単量体 (b) 由来の構成単位 (

I I) とを必須の構成単位として有し、かつ、構成単位 (I'') と構成単位 (I I) とが各々全構成単位中の 1 質量%以上を占めるものであり、  
上記不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a 2) は、下記一般式 (3) ;



(式中、Y<sup>3</sup> は炭素原子数 2 ~ 4 のアルケニル基を表わし、R<sup>6</sup> は水素原子又は炭素原子数 1 ~ 30 の炭化水素基を表わし、R<sup>5</sup> O は炭素原子数 2 ~ 18 のオキシアルキレン基の 1 種又は 2 種以上の混合物を表わし、m<sub>2</sub> はオキシアルキレン基の平均付加モル数であり、6 ~ 500 の数を表わし、m<sub>2</sub> - m<sub>1</sub> ≥ 5 である。) で表わされるものであるセメント混和剤である。

### 【0063】

上記共重合体 (A 1) 及び共重合体 (A 2) は、上記のその他の共重合可能な単量体 (c) 由来の構成単位 (I I I) を有していてもよく、構造単位 (I I I) はそれぞれ 1 種であってもよく、2 種以上であってもよい。

### 【0064】

上記共重合体 (A 1) 及び (A 2) において、構成単位 (I') 及び (I'') と構成単位 (I I) とが各々全構成単位中の 1 質量%以上を占めることが必要である。さらに、構成単位 (I') 及び (I'') の占める割合がそれぞれ全構成単位中の 50 モル%以下であることが好ましい。上記構成単位 (I') 及び (I'') の割合が 1 質量%未満では、共重合体 (A 1) 及び (A 2) 中に存在する不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a 1) 及び不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a 2) 由来のオキシアルキレン基の割合が少なすぎ、又、上記構成単位 (I I) の割合が 1 質量%未満では、共重合体 (A 1) 及び (A 2) 中に存在するマレイン酸系単量体 (b) 由来のカルボキシル基の割合が少なすぎ、いずれの場合も十分な分散性を発揮し得ないこととなる。一方、構成単位 (I') 及び (I'') の占める割合は、不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a 1) 及び不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a 2) の重合性が低いことから、それぞれ全構成単位中の 50 モル%以下であることが好ましい。尚、構成単位 (I') 及び (I'')

の占める割合としては、各々全構成単位中の 2 質量%以上が好ましく、5 質量%以上がより好ましく、10 質量%以上がさらに好ましく、20 質量%以上が特に好ましく、30 質量%以上が最も好ましい。又、共重合体 (A1) 及び (A2) における構成単位 (I') 及び (I'') と構成単位 (II) との合計の比率 (質量%) としては、共重合体 (A1) 及び (A2) 全体のそれぞれ 50~100 質量%が好ましく、70~100 質量%がより好ましい。

#### 【0065】

上記共重合体 (A1) を構成する各構成単位の比率は、構成単位 (I') / 構成単位 (II) / 構成単位 (III) = 1~99 / 1~99 / 0~70 (質量%) の範囲が適当であるが、構成単位 (I') / 構成単位 (II) / 構成単位 (III) = 5~99 / 1~70 / 0~50 (質量%) の範囲が好ましく、構成単位 (I') / 構成単位 (II) / 構成単位 (III) = 10~98 / 2~60 / 0~50 (質量%) の範囲がより好ましく、構成単位 (I') / 構成単位 (II) / 構成単位 (III) = 20~97 / 3~50 / 0~40 (質量%) の範囲がさらに好ましく、構成単位 (I') / 構成単位 (II) / 構成単位 (III) = 30~97 / 3~45 / 0~35 (質量%) の範囲がとりわけ好ましく、構成単位 (I') / 構成単位 (II) / 構成単位 (III) = 40~96 / 4~40 / 0~30 (質量%) の範囲が最も好ましい (但し、構成単位 (I')、構成単位 (II) 及び構成単位 (III) の合計は 100 質量%である。)。目的とする優れた性能のセメント混和剤を得るためには、各構成単位の比率を上記の範囲内とするのが好ましい。

#### 【0066】

上記共重合体 (A2) を構成する各構成単位の比率は、構成単位 (I'') / 構成単位 (II) / 構成単位 (III) = 1~99 / 1~99 / 0~70 (質量%) の範囲が適当であるが、構成単位 (I'') / 構成単位 (II) / 構成単位 (III) = 5~99 / 1~70 / 0~50 (質量%) の範囲が好ましく、構成単位 (I'') / 構成単位 (II) / 構成単位 (III) = 10~98 / 2~60 / 0~50 (質量%) の範囲がより好ましく、構成単位 (I'') / 構成単位 (II) / 構成単位 (III) = 20~97 / 3~50 / 0~40 (質量%) の

範囲がさらに好ましく、構成単位 (I'') / 構成単位 (II) / 構成単位 (III) = 30 ~ 97 / 3 ~ 45 / 0 ~ 35 (質量%) の範囲がとりわけ好ましく、構成単位 (I'') / 構成単位 (II) / 構成単位 (III) = 40 ~ 96 / 4 ~ 40 / 0 ~ 30 (質量%) の範囲が最も好ましい (但し、構成単位 (I'')、構成単位 (II) 及び構成単位 (III) の合計は 100 質量%である。) 。目的とする優れた性能のセメント混和剤を得るためには、各構成単位の比率を上記の範囲内とするのが好ましい。

#### 【0067】

上記共重合体 (A1) 及び (A2) においては、重合体 (A1) 及び (A2) 中のカルボキシル基を未中和型に換算した該共重合体 (A1) 及び (A2) 1 g 当りのカルボキシル基のミリ当量数 (meq/g) がそれぞれ 0.2 ~ 5.0 となるように、各構成単位の比率を設定することが好ましい。カルボキシル基のミリ当量数が 5.0 meq/g を超えると、スランプ保持性が低下傾向となるおそれがあり、他方、0.2 meq/g 未満であると初期の分散性が低下傾向となるおそれがある。カルボキシル基のミリ当量数 (meq/g) の範囲としては、0.3 以上がより好ましく、0.4 以上がさらに好ましい。又、4.5 以下がより好ましく、4.0 以下がさらに好ましく、3.5 以下が特に好ましい。カルボキシル基のミリ当量数 (meq/g) としては、0.3 ~ 4.5 がより好ましく、0.3 ~ 4.0 がさらに好ましく、0.4 ~ 3.5 が特に好ましい。尚、構成単位 (II) の比率の上限は、共重合体 (A1) 及び (A2) 中のカルボキシル基を未中和型に換算したときのカルボキシル基のミリ当量数が上記範囲となるように設定すればよい。

#### 【0068】

上記共重合体 (A1) 及び (A2) においては、マレイン酸系単量体 (b) 由来のカルボキシル基を有する構成単位 (II) 以外に、その他のカルボキシル基をもつ構成単位を有していてもよいことから、共重合体 (A1) 及び (A2) の上記カルボキシル基のミリ当量数は、構成単位 (II) に由来するカルボキシル基に起因するとは限られない。尚、共重合体 (A1) 及び (A2) における上記カルボキシル基のミリ当量数の計算方法は、上述の共重合体 (A) の場合と同様

であり、構成単位 (I I) 以外にカルボキシル基を含有するその他の構成単位 (例えば不飽和モノカルボン酸系単量体 (e) 由来の構成単位 (V) 等) を含む場合にはこれもカルボキシル基のミリ当量数に含めなければならない。又、上記カルボキシル基のミリ当量数 ( $m e q / g$ ) は、上述のような単量体に基づいた計算法で算出する以外に、共重合体 (A 1) 及び (A 2) のカルボキシル基の対イオンの種類を考慮した上で、該共重合体 (A 1) 及び (A 2) の酸価を測定することによって算出することもできる。

#### 【0069】

本発明における共重合体 (A 1) は、例えば、構成単位 (I') を与える不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a 1) と、構成単位 (I I) を与えるマレイン酸系単量体 (b) とを必須成分として含む単量体成分を共重合して製造することができ、同様に、共重合体 (A 2) は、構成単位 (I'') を与える不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a 2) と、構成単位 (I I) を与えるマレイン酸系単量体 (b) とを必須成分として含む単量体成分を共重合して製造することができるが、これに限定されない。例えば、単量体 (a 1) 及び (a 2) の代わりに、アルキレンオキシドを付加する前の単量体、即ち、(メタ) アリルアルコール等の不飽和アルコールを用い、これを重合開始剤の存在下で単量体 (b) と共重合させた後、アルキレンオキシドを付加する方法によっても得ることができる。尚、単量体成分を共重合する際には、必要に応じ、上記単量体と共重合可能なその他の単量体をさらに共重合させてもよい。

#### 【0070】

上記不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a 1) を表す一般式 (2) において、 $Y^2$  で表されるアルケニル基、及び、上記不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a 2) を表す一般式 (3) において、 $Y^3$  で表されるアルケニル基の炭素原子数は、2~4 が適当であり、具体的には、ビニル基、アリル基、メタリル基、3-ブテニル基等が挙げられるが、炭素原子数 3~4 のアルケニル基がより好ましく、アリル基又はメタリル基が特に好ましい。尚、アルケニル基  $Y^2$  及び  $Y^3$  の炭素原子数は同一であってもよく、異なってもよい。

## 【0071】

上記不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a1）を表す一般式（2）において、 $R^3O$ で表されるオキシアルキレン基、及び、上記不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（a2）を表す一般式（3）において、 $R^5O$ で表されるオキシアルキレン基の炭素原子数は、2～18が適当であるが、2～8が好ましく、2～4がより好ましい。又、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド等の中から選ばれる任意の2種類以上のアルキレンオキシド付加物については、ランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれの形態であってもよい。尚、親水性と疎水性とのバランス確保のため、オキシアルキレン基中にオキシエチレン基を必須成分として有することが好ましく、50モル%以上がオキシエチレン基であることがより好ましく、90モル%以上がオキシエチレン基であることがさらに好ましい。オキシアルキレン基中のオキシエチレン基の占める割合が低いほど、重合体の親水性が低下して分散性能が低下する傾向となる。

## 【0072】

上記一般式（2）におけるオキシアルキレン基の平均付加モル数 $m_1$ 、及び、上記一般式（3）におけるオキシアルキレン基の平均付加モル数 $m_2$ の組み合わせとしては、 $m_2$ の方が $m_1$ より大きく、 $m_1$ が1～100の数で $m_2$ が6～500の数、かつ $m_2 - m_1 \geq 5$ となる組み合わせが適当であるが、 $m_1$ と $m_2$ との差が大きい方が分散性能、スランプロス防止性等が向上するため、 $m_2 - m_1 \geq 10$ の範囲が好ましく、 $m_2 - m_1 \geq 15$ の範囲がより好ましく、 $m_2 - m_1 \geq 20$ の範囲がさらに好ましく、 $m_2 - m_1 \geq 25$ の範囲がとりわけ好ましい。尚、 $m_2 - m_1$ の値は、 $m_1$ が大きくなる程、 $m_2 - m_1$ の値を大きくすることが好ましいため、 $m_1$ が10以上の時には $m_2 - m_1 \geq 10$ の範囲であることが好ましく、 $m_1$ が15以上の時には $m_2 - m_1 \geq 15$ の範囲であることが好ましく、 $m_1$ が20以上の時には $m_2 - m_1 \geq 20$ の範囲であることが好ましく、 $m_1$ が25以上の時には $m_2 - m_1 \geq 25$ の範囲であることが好ましい。又、 $m_1$ の値としては、1～100の数が適当であるが、2～100の数が好ましく、2～80の数がより好ましく、3～60の数がさらに好ましく、5～50の数がと

りわけ好ましく、5～40の数が最も好ましい。一方、 $m_2$ の値としては、6～500の数が適当であるが、この値が小さくなるに従い親水性が低下して分散性能が低下し、逆にこの値が大きくなるに従い反応性が低下して収率が低下するため、10～500の数が好ましく、15～300の数がより好ましく、20～250の数がさらに好ましく、30～200の数がとりわけ好ましく、40～200の数が最も好ましい。ここにおいて、 $m_1$ と $m_2$ との好ましい組み合わせの例としては、 $m_1$ が5～40の数で $m_2$ が40～200の数の場合でかつ $m_2 - m_1 \geq 5$ である例を挙げることができる。さらに、構成単位 ( $I'$ ) あるいは構成単位 ( $I''$ ) のいずれかを2種類以上併用してもよく、1種類の構成単位 ( $I'$ ) と2種類の構成単位 ( $I''$ ) とを用いる場合の $m_1$ と $m_2$ との組み合わせの具体例としては、 $m_1$ が1～20の数、 $m_2$ が20～50の数及び50～300の数の組み合わせ等が挙げられる。尚、平均付加モル数とは、単量体1モル中において付加している当該有機基のモル数の平均値を意味する。

#### 【0073】

上記不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a1）を表す一般式（2）における $R^4$ 、及び、上記不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（a2）を表す一般式（3）における $R^6$ は、水素原子又は炭素原子数1～30の炭化水素基であればよく、該炭素原子数1～30の炭化水素基としては、例えば、炭素原子数1～30のアルキル基（脂肪族アルキル基又は脂環族アルキル基）、炭素原子数6～30のフェニル基、アルキルフェニル基、フェニルアルキル基、（アルキル）フェニル基で置換されたフェニル基、ナフチル基等のベンゼン環を有する芳香族基等が挙げられる。 $R^4$ 及び $R^6$ においては、炭化水素基の炭素原子数が増大するに従って疎水性が大きくなり、分散性が低下するため、 $R^4$ 及び／又は $R^6$ が炭化水素基の場合の炭素原子数としては、1～22が好ましく、1～18がより好ましく、1～12がさらに好ましく、1～4が特に好ましく、 $R^4$ 及び／又は $R^6$ が水素原子の場合がとりわけ好ましく、 $R^4$ 及び $R^6$ が水素原子の場合が最も好ましい。

#### 【0074】

上記一般式（2）で表される不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系

単量体 (a 1) 及び上記一般式 (3) で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a 2) としては、例えば、アリルアルコール、メタリルアルコール等の不飽和アルコールにアルキレンオキシドを付加して製造することができるが、具体的には、(ポリ) エチレングリコール (メタ) アリルエーテル、(ポリ) エチレン (ポリ) プロピレングリコール (メタ) アリルエーテル、(ポリ) エチレン (ポリ) ブチレングリコール (メタ) アリルエーテル等が挙げられる。本発明では、構成単位 (I') を与える単量体 (a 1) 及び構成単位 (I'') を与える単量体 (a 2) として、これらの 1 種を単独で利用できるほか、2 種以上を併用することができる。

#### 【0075】

本発明のセメント混和剤において、共重合体 (A 1) 及び (A 2) を用いる場合、上記一般式 (2) で表わされる不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a 1) と上記一般式 (3) で表わされる不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a 2) との合計含有量が共重合体 (A 1) と (A 2) との合計量に対して 1 ~ 100 質量%であることが重要である。より好ましくは 2 ~ 100 質量%、さらに好ましくは 3 ~ 90 質量%、とりわけ好ましくは 5 ~ 80 質量%である。本発明においては、上記単量体 (a 1) と (a 2) との合計含有量が上記範囲未満の場合には、スランプロス防止性と粘性低減性が充分とはならず、他方、上記範囲を超える場合には、セメントに対する分散性が低下して好ましくない。尚、不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a 1) 及び (a 2) としては、共重合体 (A 1) 及び (A 2) の重合に用いた不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a 1) 及び不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a 2)、即ち、共重合体 (A 1) の構成単位 (I') を導いた不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a 1) 及び共重合体 (A 2) の構成単位 (I'') を導いた不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a 2) と同一であってもよいし、異なってもよい。さらに、単量体 (a 1) 及び (a 2) としてそれぞれ 2 種類以上の単量体 (a 1) 及び (a 2) を用いてもよい。

#### 【0076】

本発明のセメント混和剤において、共重合体（A 1）及び（A 2）を用いる場合、アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）を共重合体（A 1）と（A 2）との合計量に対して 1 ～ 5 0 質量％含有することが重要である。より好ましくは 1 . 5 ～ 5 0 質量％、さらに好ましくは 2 ～ 4 0 質量％、とりわけ好ましくは 2 . 5 ～ 3 0 質量％である。本発明においては、アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）の含有量が上記範囲未満の場合には、粘性低減性が充分とはならず、他方、上記範囲を超える場合には、セメントに対する分散性が低下して好ましくない。又、上記アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）の好適な構造、重量平均分子量は、上述の通りである。

#### 【 0 0 7 7 】

本発明のセメント混和剤の必須成分である上記アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）は、上記共重合体（A 1）及び（A 2）の製造後に配合してもよいが、共重合体（A 1）を製造する際に、上記不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a 1）と上記マレイン酸系単量体（b）とを必須成分として含む単量体成分以外に、アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）をも含む組成物を原料として共重合反応を行うことによって、共重合体（A 1）とアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）とを含有する組成物を得ることができ、同様に、共重合体（A 2）を製造する際に、上記不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（a 2）と上記マレイン酸系単量体（b）とを必須成分として含む単量体成分以外に、アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）をも含む組成物を原料として共重合反応を行うことによって、共重合体（A 2）とアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）とを含有する組成物を得ることができ、これらの組成物を配合することによって、共重合体（A 1）、（A 2）及びアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）の 3 成分を含む組成物を得ることができる。

#### 【 0 0 7 8 】

本発明で用いられる不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a 1）は、アリルアルコール、メタリルアルコール等の不飽和アルコール類に、アルキレンオキシドを1～100モル付加することによって得ることができ、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（a 2）は、アリルアルコール、メタリルアルコール等の不飽和アルコール類に、アルキレンオキシドを6～500モル付加することによって得ることができるが、この付加反応の際に、反応系に該不飽和アルコール類以外の飽和脂肪族アルコール類（メタノール、エタノール等）や水等の活性水素を有する化合物が存在していると、主生成物である該単量体（a 1）及び（a 2）以外に、該活性水素を有する化合物を出発物質とする（ポリ）アルキレングリコールを副生成物として含む組成物が得られる。本発明では、該単量体（a 1）及び（a 2）の製造の際に副生する（ポリ）アルキレングリコールを除去せずに、主生成物である該単量体（a 1）及び（a 2）以外に（ポリ）アルキレングリコールを副生成物として含む組成物を原料として共重合体（A 1）及び（A 2）を調製するための共重合反応を行うことができ、この製造方法により、容易に上記共重合体（A 1）とアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）とを含有する組成物及び上記共重合体（A 2）とアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）とを含有する組成物を得ることができ、これらの組成物を配合することによって、共重合体（A 1）、共重合体（A 2）及びアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）の3成分を含む組成物を得ることができる。このような製造方法により製造されるセメント混和剤は、本発明の好ましい形態の1つである。

#### 【0079】

尚、単量体（a 1）及び（a 2）の製造の際に副生する（ポリ）アルキレングリコールが、両末端基が水素原子の（ポリ）アルキレングリコール、即ち、（ポリ）エチレングリコールや（ポリ）エチレン（ポリ）プロピレングリコール等の場合には、活性水素を2個有する水を出発物質としていることから、該（ポリ）アルキレングリコールの分子量は、活性水素を1個有する不飽和アルコール類を出発物質とする単量体（a 1）及び（a 2）の分子量を上回り、通常、同程度か

ら 2 倍程度の平均分子量となる。又、共重合体 (A 1) 及び (A 2) の製造後に、さらにアルケニル基を有しない非重合性の (ポリ) アルキレングリコール (B) を配合してもよく、配合するアルケニル基を有しない非重合性の (ポリ) アルキレングリコール (B) は、副生成物として含まれていたアルケニル基を有しない非重合性の (ポリ) アルキレングリコール (B) と同一であっても異なってもよい。

#### 【0080】

さらに、共重合体 (A 1) を製造する際に、上記不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a 1)、上記マレイン酸系単量体 (b) 及びアルケニル基を有しない非重合性の (ポリ) アルキレングリコール (B) 以外に、オキシアルキレン系消泡剤を配合した組成物を原料として共重合反応を行うことによって、共重合体 (A 1)、アルケニル基を有しない非重合性の (ポリ) アルキレングリコール (B) 及びオキシアルキレン系消泡剤を含有するセメント混和剤を得ることができる。同様に、共重合体 (A 2) を製造する際に、上記不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a 2)、上記マレイン酸系単量体 (b) 及びアルケニル基を有しない非重合性の (ポリ) アルキレングリコール (B) 以外に、オキシアルキレン系消泡剤を配合した組成物を原料として共重合反応を行うことによって、共重合体 (A 2)、アルケニル基を有しない非重合性の (ポリ) アルキレングリコール (B) 及びオキシアルキレン系消泡剤を含有するセメント混和剤を得ることができる。疎水性が高いオキシアルキレン系消泡剤は、共重合体 (A 1) 及び (A 2) と配合した場合に分離し易く貯蔵安定性が悪いという欠点があるが、上記の如く予めオキシアルキレン系消泡剤を配合した組成物を原料として共重合反応を行うことにより、貯蔵安定性の良好なセメント混和剤を得ることができる。尚、上記オキシアルキレン系消泡剤の具体例は、上述の通りであり、オキシアルキレン系消泡剤は 2 種以上を併用してもよい。

#### 【0081】

上記オキシアルキレン系消泡剤を配合した組成物において、オキシアルキレン系消泡剤の配合比率は、共重合反応を行う単量体成分の合計量に対して 0.01 ~ 10 質量%の範囲が好ましく、0.05 ~ 5 質量%の範囲がより好ましい。

## 【0082】

尚、共重合反応を行う際に用いる不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a1）とアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）とを含む組成物及び不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（a2）とアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）とを含む組成物において、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a1）100質量%に対するアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）の割合及び不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（a2）100質量%に対するアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）の割合としては、それぞれ50質量%以下とすることが好ましい。アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）の割合が50質量%を超える場合には、重合反応時の単量体濃度が低下して共重合体（A）の分子量が低下するおそれがある。より好ましくは、40質量%以下であり、さらに好ましくは、30質量%以下であり、特に好ましくは、20質量%以下である。又、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a1）100質量%に対するアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）の割合及び不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（a2）100質量%に対するアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）の割合としては、それぞれ0.5質量%以上とすることが好ましい。より好ましくは、1質量%以上であり、さらに好ましくは、2質量%以上であり、特に好ましくは、2.5質量%以上である。又、好適範囲としては、好ましくは、0.5～50質量%であり、より好ましくは、1～40質量%であり、さらに好ましくは、2～30質量%であり、特に好ましくは、2.5～20質量%である。上記範囲未満とするためには、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a1）及び不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（a2）の製造の際に副生するアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）の生成割合を小さくする必要がある。そのためには、不飽和アルコール類等のアルキレンオキシドの付加反応の際に用いる各種原料中又は反応装置の壁面や気相部に存在する水等

の活性水素を有する不純物を反応系から除去するための脱水処理工程等に長時間を要したり、アルキレンオキシドの付加反応終了後にアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）を除去するための精製工程が必要となり、単量体（a 1）及び（a 2）の生産性が低下したりするため好ましくない。

### 【0083】

上記不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a 1）及び不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（a 2）は、共重合体（A 1）及び（A 2）の製造後に配合してもよいが、共重合体（A 1）及び（A 2）を製造する際に、原料として用いた単量体（a 1）及び（a 2）が、共重合体（A 1）及び（A 2）に対して、それぞれ1～100質量%残留している時点で重合反応を停止することによって、共重合体（A 1）以外に単量体（a 1）を共重合体（A 1）に対して1～100質量%含有する組成物及び共重合体（A 2）以外に単量体（a 2）を共重合体（A 2）に対して1～100質量%含有する組成物をそれぞれ得ることができることから好ましい。

### 【0084】

本発明のセメント混和剤の製造において、上記残留する不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a 1）及び（a 2）の比率が上記範囲未満の場合には、コンクリート組成物のワーカビリティが低下するおそれがあり、他方、上記範囲を超える場合には、セメントに対する分散性が低下するおそれがある。重合反応を停止する時点としては、共重合体（A 1）の場合、より好ましくは、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a 1）が、共重合体（A 1）に対して2質量%以上残留している時点であり、さらに好ましくは、3質量%以上、特に好ましくは、4質量%以上、最も好ましくは、5質量%以上残留している時点である。又、より好ましくは、90質量%以下、さらに好ましくは、80質量%以下、特に好ましくは、70質量%以下、最も好ましくは、50質量%以下、残留している時点である。又、好適範囲としては、好ましくは、2～100質量%残留している時点であり、より好ましくは、3～90質量%、さらに好ましくは、4～80質量%、特に好ましくは、5～70質量%、最も好ま

しくは、5～50質量%残留している時点である。共重合体（A2）の場合の重合反応を停止する好適な時点としては、共重合体（A1）の場合と同様である。

#### 【0085】

尚、共重合体（A1）の製造後に、さらに不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a1）を配合してもよく、配合する不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a1）は、共重合反応の単量体成分として用いた不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a1）と同一であっても異なってもよい。同様に、共重合体（A2）の製造後に、さらに不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（a2）を配合してもよく、配合する不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（a2）は、共重合反応の単量体成分として用いた不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（a2）と同一であっても異なってもよい。

#### 【0086】

本発明のセメント混和剤を得るための上記共重合体（A1）の好ましい製造方法は、上記不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a1）と上記マレイン酸系単量体（b）とを必須成分として含む単量体成分以外に、上記アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）をも含む組成物を原料として共重合反応を行い、かつ、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a1）が、共重合体（A1）に対して1～100質量%残留している時点で重合反応を停止する方法である。この方法により、共重合体（A1）、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a1）及びアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）の3成分を含む組成物を得ることができる。同様に、上記共重合体（A2）の好ましい製造方法は、上記不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（a2）と上記マレイン酸系単量体（b）とを必須成分として含む単量体成分以外に、上記アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）をも含む組成物を原料として共重合反応を行い、かつ、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（a2）が、共重合体（A2）に対して1～100質量%残留している時点で重合反応を停止する方法である。この方法により、共重合体（

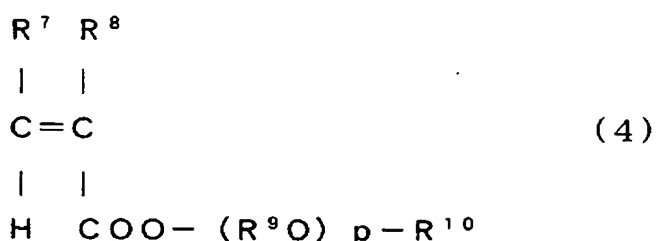
A2)、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a2)及びアルケニル基を有しない非重合性の(ポリ)アルキレングリコール(B)の3成分を含む組成物を得ることができ、これらの組成物を配合することによって、共重合体(A1)、共重合体(A2)、単量体(a1)、単量体(a2)及びアルケニル基を有しない非重合性の(ポリ)アルキレングリコール(B)の5成分を含む組成物を得ることができる。このような製造方法により製造されるセメント混和剤は、本発明の好ましい形態の1つである。

#### 【0087】

本発明において、オキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基とカルボキシル基とを有する重合体(C)として、重合体(D)を用いるのも、好適な実施形態である。重合体(D)は、(ポリ)アルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体(d)由来の構成単位(IV)と不飽和モノカルボン酸系単量体(e)由来の構成単位(V)とを必須の構成単位として有し、かつ、構成単位(IV)と構成単位(V)とが各々全構成単位中の1質量%以上を占めるものであり、上記(ポリ)アルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体(d)は、下記一般式(4)；

#### 【0088】

##### 【化4】



#### 【0089】

(式中、 $R^7$ 及び $R^8$ は同一若しくは異なって、水素原子又はメチル基を表わし、 $R^{10}$ は水素原子又は炭素原子数1～30の炭化水素基を表わし、 $R^9O$ は炭素原子数2～18のオキシアルキレン基の1種又は2種以上の混合物を表わし、 $p$ はオキシアルキレン基の平均付加モル数であり、1～500の数を表わす。)

で表わされるものである。

#### 【0090】

上記重合体 (D) は、上記一般式 (4) で表される (ポリ) アルキレングリコールモノ (メタ) アクリル酸エステル系単量体 (d) 由来の構成単位 (IV) と不飽和モノカルボン酸系単量体 (e) 由来の構成単位 (V) とを必須の構成単位として含む重合体であるが、さらにその他の共重合可能な単量体 (例えば上記の単量体 (g)) に由来する構成単位を含むものでもよい。重合体 (D) におけるこれらの構成単位は、それぞれ1種であってもよく、2種以上であってもよい。

#### 【0091】

上記重合体 (D) における構成単位 (IV) と構成単位 (V) との比率 (構成単位 (IV) / 構成単位 (V) (質量%)) としては、1 ~ 99 / 99 ~ 1 であることが好ましく、10 ~ 98 / 90 ~ 2 であることがより好ましく、30 ~ 97 / 70 ~ 3 であることがさらに好ましく、40 ~ 97 / 60 ~ 3 であることがとりわけ好ましく、50 ~ 96 / 50 ~ 4 であることが最も好ましい。また、重合体 (D) における構成単位 (IV) と構成単位 (V) との合計の比率 (質量%) としては、重合体 (D) 全体の50 ~ 100 質量%が好ましく、70 ~ 100 質量%がより好ましい。尚、構成単位 (V) の含有比率の上限は、重合体 (D) に含まれるカルボキシル基を未中和型に換算したときのカルボキシル基のミリ当量数が後述する範囲となるように設定すればよい。

#### 【0092】

さらに、高い分散性能を得るためには、重合体 (D) に含まれるカルボキシル基を未中和型に換算した上記重合体 1 g 当りのカルボキシル基のミリ当量数が 0.3 ~ 3.5 meq / g であることが好ましく、重合体 (D) におけるカルボキシル基のミリ当量数がこのようになるように、重合体 (D) を構成する各構成単位の含有比率を設定することが好ましい。カルボキシル基のミリ当量数としては、0.3 ~ 3.0 meq / g がより好ましく、0.4 ~ 2.5 meq / g がさらに好ましい。尚、重合体 (D) は、不飽和モノカルボン酸系単量体 (e) 由来のカルボキシル基を有する構成単位 (V) 以外に、例えば、上記のマレイン酸系単量体 (b) 由来の構成単位 (II) 等のその他のカルボキシル基を含有する構成

単位を含んでいてもよいことから、重合体 (D) に含まれる上記カルボキシル基のミリ当量数は、構成単位 (V) に由来する場合に限られない。

#### 【0093】

本発明における、「重合体 (D) 中のカルボキシル基を未中和型に換算した上記重合体 1 g 当りのカルボキシル基のミリ当量数 (meq/g)」とは、重合体 (D) が塩を形成する場合を考慮したものであり、酸の場合と塩を形成した場合の計算方法は、上述の重合体 (A) の場合と同様であり、構成単位 (V) 以外にカルボキシル基を含有するその他の構成単位 (例えばマレイン酸系単量体 (b) 由来の構成単位 (II) 等) を含む場合にはこれもカルボキシル基のミリ当量数に含めなければならない。尚、重合体 (D) 中のカルボキシル基を未中和型に換算した上記重合体 1 g 当りのカルボキシル基のミリ当量数 (meq/g) は、上述のような単量体に基づいた計算法で算出する以外に、上記重合体のカルボキシル基の対イオンの種類を考慮した上で、上記重合体の酸価を測定することによって算出することができる。

#### 【0094】

上記重合体 (D) は、例えば、構成単位 (IV) を与える (ポリ) アルキレングリコールモノ (メタ) アクリル酸エステル系単量体 (d) 及び構成単位 (V) を与える不飽和モノカルボン酸系単量体 (e) を必須成分として含む単量体成分を共重合して製造することができるが、これに限定されない。例えば、(メタ) アクリル酸系単量体、すなわち、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸のいずれかを必須成分として含む単量体成分を重合して得られる重合体のカルボキシル基の少なくとも一部に対して、片末端に炭素原子数 1~30 の炭化水素基を有するアルコキシポリアルキレングリコールを直接エステル化して製造してもよい。

#### 【0095】

上記一般式 (4) において、オキシアルキレン基  $R^9O$  の炭素原子数としては、2~18 が適当であるが、2~8 が好ましく、2~4 がより好ましい。また、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド等の中から選ばれる任意の 2 種類以上のアルキレンオキシド付加物については、ランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれでも用いることができる。尚

、親水性と疎水性のバランス確保のため、オキシアルキレン基中にオキシエチレン基を必須成分として含むことが好ましく、50モル%以上がオキシエチレン基であることがより好ましく、90モル%以上がオキシエチレン基であることがさらに好ましい。また、上記一般式(4)において、オキシアルキレン基の平均付加モル数 $p$ は、1～500であることが適当であるが、2～500が好ましく、2～300がより好ましく、3～300がさらに好ましく、4～300が特に好ましく、4～200が最も好ましい。この平均付加モル数が小さいほど、得られる重合体の親水性が低下して分散性能が低下する傾向があり、一方、500を超えると、共重合反応性が低下する傾向となる。さらに、上記一般式(4)において、 $R^{10}$ は水素原子又は炭素原子数1～30の炭化水素基であればよいが、炭素原子数1～30の炭化水素基であるのが好ましく、この炭素原子数1～30の炭化水素基としては、上述した $R^2$ におけるのと同様のものが好適である。炭化水素基の炭素原子数が増大するに従って疎水性が大きくなり、分散性が低下するため、 $R^6$ が炭化水素基の場合の炭素原子数としては、1～22が好ましく、1～18がより好ましく、1～12がさらに好ましく、1～5が特に好ましい。

#### 【0096】

単量体(d)としては、(メタ)アクリル酸又はクロトン酸への炭素原子数2～18のアルキレンオキシド付加物；メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-ブタノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、ノニルアルコール、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール等の炭素原子数1～30の飽和脂肪族アルコール類、クロチルアルコール、オレイルアルコール等の炭素原子数3～30の不飽和脂肪族アルコール類、シクロヘキサノール等の炭素原子数3～30の脂環族アルコール類、フェノール、フェニルメタノール(ベンジルアルコール)、メチルフェノール(クレゾール)、ジメチルフェノール(キシレノール)、ノニルフェノール等の炭素原子数6～30の芳香族アルコール類のいずれかに炭素原子数2～18のアルキレンオキシドを付加することによって得られるアルコキシポリアルキレングリコール類と、(メタ)アクリル酸又はクロトン酸とのエステル化合物等が挙げられる。尚、単量体(d)の具体例としては、ポリエチレングリコ

ールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等の各種ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート類（上記一般式（4）において  $p$  が 2 以上で  $R^{10}$  が水素原子の場合に相当）；メトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレンポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレンポリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等の各種アルコキシ（ポリ）アルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート類（上記一般式（4）において  $p$  が 2 以上で  $R^{10}$  が炭化水素基の場合に相当）が好適である。重合体（D）において、構成単位（IV）を与える単量体（d）は、単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

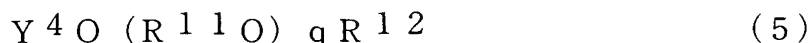
#### 【0097】

上記構成単位（V）を与える不飽和モノカルボン酸系単量体（e）は、（メタ）アクリル酸系単量体であることが好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸及びこれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アンモニウム塩が好適であるが、共重合性の点から、（メタ）アクリル酸又はこれらの塩がより好ましい。尚、一価金属としては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属が好適であり、二価金属としては、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属が好適であり、有機アンモニウムは、プロトン化した有機アミンであり、エタノールアンモニウム、ジエタノールアンモニウム、トリエタノールアンモニウム等のアルカノールアンモニウムや、トリエチルアンモニウム等のアルキルアンモニウム等が好適である。単量体（e）は、単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

#### 【0098】

本発明において、オキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基とカルボキシル基とを有する重合体（C）として、重合体（E）を用いるのも、好適な実施形態である。重合体（E）は、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（f）由来の構成単位（VI）とマレイン酸系単量体（b）由来の構成単位（II）とを必須の構成単位として有し、かつ、構成単位（VI）と構成単位（II）とが各々全構成単位中の 1 質量%以上を占めるものであり、

上記不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（f）は、下記一般式（5）；



（式中、 $Y^4$ は炭素原子数5～8のアルケニル基を表わし、 $R^{12}$ は水素原子又は炭素原子数1～30の炭化水素基を表わし、 $R^{11}O$ は炭素原子数2～18のオキシアルキレン基の1種又は2種以上の混合物を表わし、 $q$ はオキシアルキレン基の平均付加モル数であり1～500の数を表わす。）で表わされるものである。

### 【0099】

上記重合体（E）は、上記一般式（5）で表される不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（f）由来の構成単位（VI）とマレイン酸系単量体（b）由来の構成単位（II）とを必須の構成単位として含む重合体であるが、さらにその他の共重合可能な単量体（例えば上記の単量体（g））に由来する構成単位を含むものでもよい。重合体（E）におけるこれらの構成単位は、それぞれ1種であってもよく、2種以上であってもよい。

### 【0100】

上記重合体（E）において、構成単位（VI）と構成単位（II）とが各々全構成単位中の1質量%以上を占めることが必要であるが、さらに、構成単位（VI）の占める割合が全構成単位中の50モル%以下であることが好ましい。構成単位（VI）の割合が1質量%未満では、重合体（E）に含まれる不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（f）由来のオキシアルキレン基の含有量が少なすぎ、他方、構成単位（II）の割合が1質量%未満では、重合体（E）に含まれるマレイン酸系単量体（b）由来のカルボキシル基の含有量が少なすぎ、分散性が低下傾向となる。また、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（f）の重合性が低いことから、分散性の高い重合体（E）を高収率で得るために、構成単位（VI）の占める割合が全構成単位中の50モル%以下とするのが好ましい。尚、重合体（E）における構成単位（VI）と構成単位（II）との合計の比率（質量%）としては、重合体（E）全体の50～100質量%が好ましく、70～100質量%がより好ましい。

## 【0101】

さらに、高い分散性能を得るためには、重合体 (E) に含まれるカルボキシル基を未中和型に換算した上記重合体 1 g 当りのカルボキシル基のミリ当量数が 0.3 ~ 3.5 meq/g であることが好ましく、重合体 (E) におけるカルボキシル基のミリ当量数がこのようになるように、重合体 (E) を構成する各構成単位の含有比率を設定することが好ましい。カルボキシル基のミリ当量数としては、0.3 ~ 3.0 meq/g がより好ましく、0.4 ~ 2.5 meq/g がさらに好ましい。尚、構成単位 (V) の含有比率の上限は、重合体 (E) に含まれるカルボキシル基を未中和型に換算したときのカルボキシル基のミリ当量数が上記範囲となるように設定すればよい。

## 【0102】

本発明における、「重合体 (E) 中のカルボキシル基を未中和型に換算した上記重合体 1 g 当りのカルボキシル基のミリ当量数 (meq/g)」とは、重合体 (E) が塩を形成する場合を考慮したものであり、酸の場合と塩を形成した場合の計算方法は、上述の重合体 (A) の場合と同様である。尚、重合体 (E) は、マレイン酸系単量体 (b) 由来のカルボキシル基を有する構成単位 (II) 以外に、例えば、上記の不飽和モノカルボン酸系単量体 (e) 由来の構成単位 (V) 等のその他のカルボキシル基を含有する構成単位を含んでいてもよいことから、重合体 (E) に含まれる上記カルボキシル基のミリ当量数は、構成単位 (II) に由来する場合に限られない。重合体 (E) 中のカルボキシル基を未中和型に換算した上記重合体 1 g 当りのカルボキシル基のミリ当量数 (meq/g) は、上述のような単量体に基づいた計算法で算出する以外に、上記重合体のカルボキシル基の対イオンの種類を考慮した上で、上記重合体の酸価を測定することによって算出することができる。

## 【0103】

上記重合体 (E) は、例えば、構成単位 (VI) を与える不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (f) 及び構成単位 (II) を与えるマレイン酸系単量体 (b) を必須成分として含む単量体成分を共重合して製造することができるが、これに限定されない。例えば、単量体 (f) の代わりに、アルキレ

ンオキシドを付加する前の単量体、すなわち 3-メチル-3-ブテン-1-オール等の不飽和アルコールを用い、これを重合開始剤の存在下で単量体 (b) と共重合させた後 (必要に応じ、これらの単量体と共重合可能なその他の単量体をさらに共重合させてもよい)、アルキレンオキシドを平均 1~500 モル付加する方法によっても得ることができる。

#### 【0104】

上記一般式 (5) において、オキシアルキレン基  $R^{11}O$  の炭素原子数としては、2~18 が適当であるが、2~8 が好ましく、2~4 がより好ましい。又、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド等の中から選ばれる任意の 2 種類以上のアルキレンオキシド付加物については、ランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれの形態であってもよい。尚、親水性と疎水性とのバランス確保のため、オキシアルキレン基中にオキシエチレン基を必須成分として有することが好ましく、50 モル%以上がオキシエチレン基であることがより好ましく、90 モル%以上がオキシエチレン基であることがさらに好ましい。

#### 【0105】

上記一般式 (5) におけるオキシアルキレン基の平均付加モル数  $q$  は、1~500 であることが適当であるが、2~500 が好ましく、2~300 がより好ましく、3~300 がさらに好ましく、4~300 が特に好ましく、4~200 が最も好ましい。この平均付加モル数が小さいほど、得られる重合体の親水性が低下して分散性能が低下する傾向があり、一方、500 を超えると、共重合反応性が低下する傾向となる。

#### 【0106】

上記一般式 (5) における  $R^{12}$  は、水素原子又は炭素原子数 1~30 の炭化水素基であればよく、この炭素原子数 1~30 の炭化水素基としては、上述した  $R^2$  におけるのと同様のものが好適である。炭化水素基の炭素原子数が増大するに従って疎水性が大きくなり、分散性が低下するため、 $R^6$  が炭化水素基の場合の炭素原子数としては、1~22 が好ましく、1~18 がより好ましく、1~12 がさらに好ましく、1~5 が特に好ましく、そして  $R^{12}$  が水素原子の場合が

最も好ましい。

#### 【0107】

上記一般式(5)における $Y^4$ で表わされるアルケニル基の炭素原子数としては、5～8が適当であるが、5が好ましく、具体的には、3-メチル-3-ブテニル基、3-メチル-2-ブテニル基、2-メチル-3-ブテニル基、2-メチル-2-ブテニル基、1, 1-ジメチル-2-プロペニル基が好適であるが、これらの中でも、3-メチル-3-ブテニル基が特に好ましい。

#### 【0108】

上記一般式(5)で表わされる不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(f)としては、例えば、3-メチル-3-ブテン-1-オール等の不飽和アルコールにアルキレンオキシドを1～500モル付加して製造することができるが、具体的には、(ポリ)エチレングリコール3-メチル-3-ブテニルエーテル、(ポリ)エチレン(ポリ)プロピレングリコール3-メチル-3-ブテニルエーテル、(ポリ)エチレン(ポリ)ブチレングリコール3-メチル-3-ブテニルエーテル等が挙げられる。本発明では、構成単位(VI)を与える単量体(f)として、これらの1種を単独で利用できるほか、2種以上を併用することができる。

尚、重合体(E)を構成する各構成単位及び上記構成単量体を与える単量体の具体例の詳細に関しては、上述の共重合体(A)や重合体(D)の通りである。

#### 【0109】

上記共重合体(A)、共重合体(A1)、共重合体(A2)、重合体(D)及び重合体(E)を得るには、重合開始剤を用いて上記単量体を含んでなる単量体成分を重合させればよい。重合は、溶媒中での重合や塊状重合等の方法により行うことができる。溶液重合は回分式でも連続式でも行うことができ、その際に使用される溶媒としては特に限定されず、例えば、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール；ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサン等の芳香族或いは脂肪族炭化水素；酢酸エチル等のエステル化合物；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン化合物；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル化合物等が挙げられるが、原

料単量体及び得られる重合体の溶解性から、水及び炭素原子数 1～4 の低級アルコールよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種を用いることが好ましく、その中でも水を溶媒に用いるのが、脱溶剤工程を省略できる点でさらに好ましい。

#### 【0110】

上記水溶液重合を行う場合には、ラジカル重合開始剤として、水溶性の重合開始剤、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩；過酸化水素；2, 2'-アゾビス-2-メチルプロピオンアミジン塩酸塩等のアゾアミジン化合物、2, 2'-アゾビス-2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン塩酸塩等の環状アゾアミジン化合物、2-カルバモイルアゾイソブチロニトリル等のアゾニトリル化合物等の水溶性アゾ系開始剤等が使用され、この際、亜硫酸水素ナトリウム等のアルカリ金属亜硫酸塩、メタ二亜硫酸塩、次亜リン酸ナトリウム、モール塩等の Fe (II) 塩、ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム二水和物、ヒドロキシルアミン塩酸塩、チオ尿素、L-アスコルビン酸 (塩)、エリソルビン酸 (塩) 等の促進剤 (還元剤) を併用することもできる。中でも、過酸化水素と有機系還元剤との組み合わせが好ましく、有機系還元剤としては、L-アスコルビン酸 (塩)、L-アスコルビン酸エステル、エリソルビン酸 (塩)、エリソルビン酸エステル等が好適である。これらのラジカル重合開始剤や促進剤 (還元剤) はそれぞれ単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

#### 【0111】

又、低級アルコール、芳香族もしくは脂肪族炭化水素、エステル化合物、又は、ケトン化合物を溶媒とする溶液重合を行う場合、又は、塊状重合を行う場合には、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ナトリウムパーオキシド等のパーオキシド；*t*-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等がラジカル重合開始剤として用いられる。この際アミン化合物等の促進剤を併用することもできる。さらに、水-低級アルコール混合溶媒を用いる場合には、上記の種々のラジカル重合開始剤、又は、ラジカル重合開始剤と促進剤の組み合わせの中から適宜選択して用いることができる。尚、重合温度は、用いる溶媒や

重合開始剤により適宜定められるが、通常 0 ～ 1 5 0 ℃ の範囲内で行われる。

#### 【 0 1 1 2 】

上記共重合の際の全単量体成分の使用量は、他の原料を含む全原料に対して 3 0 質量%以上であることが好ましい。全単量体成分の使用量がこの範囲より低すぎると、重合率の低下や生産性低下をもたらす好ましくない。特に、共重合体 (A)、共重合体 (A 1)、共重合体 (A 2)、及び重合体 (E) の場合、不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体の重合性が低いことから、全単量体成分の使用量は、他の原料を含む全原料に対して 4 0 ～ 9 9 質量%であることがより好ましく、5 0 ～ 9 9 質量%であることがさらに好ましく、5 5 ～ 9 5 質量%であることが特に好ましく、6 0 ～ 9 0 質量%であることが最も好ましい。

#### 【 0 1 1 3 】

各単量体の反応容器への投入方法は特に限定されず、全量を反応容器に初期に一括投入する方法、全量を反応容器に分割もしくは連続投入する方法、一部を反応容器に初期に投入し、残りを反応容器に分割もしくは連続投入する方法のいずれでもよい。共重合体 (A) の場合の好適な投入方法として、具体的には、単量体 (a) と単量体 (b) の全部を反応容器に連続投入する方法、単量体 (a) の一部を反応容器に初期に投入し、単量体 (a) の残りと単量体 (b) の全部を反応容器に連続投入する方法、或いは、単量体 (a) の一部と単量体 (b) の一部を反応容器に初期に投入し、単量体 (a) の残りと単量体 (b) の残りをそれぞれ反応容器に交互に数回に分けて分割投入する方法等が挙げられる。さらに、反応途中で各単量体の反応容器への投入速度を連続的又は段階的に変えることにより各単量体の単位時間当りの投入質量比を連続的又は段階的に変化させて、共重合体 (A) 中の構成単位 (I) と構成単位 (I I) との比率が異なる共重合体の混合物を重合反応中に合成するようにしてもよい。尚、ラジカル重合開始剤は反応容器に初めから仕込んでよく、反応容器へ滴下してもよく、又目的に応じてこれらを組み合わせてもよい。共重合体 (A 1)、共重合体 (A 2) の場合においても、好適な投入方法は共重合体 (A) の場合と同様である。

#### 【 0 1 1 4 】

得られる共重合体 (A)、共重合体 (A1)、共重合体 (A2)、重合体 (D) 及び重合体 (E) の分子量調整のため、連鎖移動剤を用いることができる。連鎖移動剤としては特に限定されず、例えば、メルカプトエタノール、チオグリセロール、チオグリコール酸、3-メルカプトプロピオン酸、チオリンゴ酸、2-メルカプトエタンスルホン酸等のチオール系連鎖移動剤；イソプロピルアルコール等の2級アルコール；亜リン酸、次亜リン酸及びその塩（次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム等）、亜硫酸、亜硫酸水素、亜二チオン酸、メタ重亜硫酸及びその塩（亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜二チオン酸ナトリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム等）の低級酸化物及びその塩；等の公知の親水性連鎖移動剤を用いることができる。さらに、疎水性連鎖移動剤を用いると、セメント組成物の粘性改善に有効である。疎水性連鎖移動剤としては、ブタンチオール、オクタンチオール、デカンチオール、ドデカンチオール、ヘキサデカンチオール、オクタデカンチオール、シクロヘキシルメルカプタン、チオフェノール、チオグリコール酸オクチル、3-メルカプトプロピオン酸オクチル等の炭素原子数3以上の炭化水素基を有するチオール系連鎖移動剤を用いることが好ましい。

2種類以上の連鎖移動剤の併用も可能であり、親水性連鎖移動剤と疎水性連鎖移動剤とを組み合わせ用いてもよい。さらに、共重合体 (A)、共重合体 (A1)、共重合体 (A2)、重合体 (D) 及び重合体 (E) の分子量調整のためには、(メタ) アリルスルホン酸 (塩) 類等の連鎖移動性の高い単量体を用いることも有効である。

#### 【0115】

上記共重合において、所定の分子量の共重合体を再現性よく得るには、共重合反応を安定に進行させることが必要であることから、溶液重合する場合には、使用する溶媒の25℃における溶存酸素濃度を5ppm以下の範囲とすることが好ましい。好ましくは0.01～4ppmの範囲、さらに好ましくは0.01～2ppmの範囲、最も好ましくは0.01～1ppmの範囲である。尚、溶媒に単量体を添加後、窒素置換等を行う場合には、単量体をも含んだ系の溶存酸素濃度を上記範囲内とする。

#### 【0116】

上記溶媒の溶存酸素濃度の調整は、重合反応槽で行ってもよく、予め溶存酸素量を調整したものをを用いてもよく、溶媒中の酸素を追い出す方法としては、例えば、下記の（１）～（５）の方法が挙げられる。

（１）溶媒を入れた密閉容器内に窒素等の不活性ガスを加圧充填後、密閉容器内の圧力を下げることで溶媒中の酸素の分圧を低くする。窒素気流下で、密閉容器内の圧力を下げてもよい。

（２）溶媒を入れた容器内の気相部分を窒素等の不活性ガスで置換したまま液相部分を長時間激しく攪拌する。

（３）容器内に入れた溶媒に窒素等の不活性ガスを長時間バブリングする。

（４）溶媒を一旦沸騰させた後、窒素等の不活性ガス雰囲気下で冷却する。

（５）配管の途中に静止型混合機（スタティックミキサー）を設置し、溶媒を重合反応槽に移送する配管内で窒素等の不活性ガスを混合する。

#### 【 0 1 1 7 】

上記共重合により得られた共重合体（Ａ）、共重合体（Ａ１）、共重合体（Ａ２）、重合体（Ｄ）及び重合体（Ｅ）は、そのままでも本発明のセメント混和剤の必須成分として用いられるが、取り扱い性の観点から、水溶液状態で弱酸性以上のｐＨ範囲に調整しておくことが好ましく、より好ましくはｐＨ４以上、さらに好ましくはｐＨ５以上、とりわけ好ましくはｐＨ６以上の範囲である。一方、共重合反応をｐＨ７以上で行ってもよいが、その場合、重合率の低下が起これると同時に、共重合性が悪くなり分散性能が低下するため、酸性から中性のｐＨ範囲で共重合反応を行うことが好ましく、より好ましくはｐＨ６未満、さらに好ましくはｐＨ５．５未満、とりわけ好ましくはｐＨ５未満の範囲である。従って、低いｐＨで共重合反応を行った後にアルカリ性物質を添加してより高いｐＨに調整することが好ましく、好適な実施形態として具体的には、ｐＨ６未満で共重合反応を行った後にアルカリ性物質を添加してｐＨ６以上に調整する方法、ｐＨ５未満で共重合反応を行った後にアルカリ性物質を添加してｐＨ５以上に調整する方法、ｐＨ５未満で共重合反応を行った後にアルカリ性物質を添加してｐＨ６以上に調整する方法等が挙げられる。ｐＨの調整は、例えば、一価金属又は二価金属の水酸化物や炭酸塩等の無機塩；アンモニア；有機アミン；等のアルカリ性物質

を用いて行うことができる。又、pHを下げる必要の有る場合、特に、重合の際にpHの調整が必要な場合は、リン酸、硫酸、硝酸、アルキルリン酸、アルキル硫酸、アルキルスルホン酸、（アルキル）ベンゼンスルホン酸等の酸性物質を用いてpHの調整を行うことができ、これら酸性物質の中では、pH緩衝作用がある点等からリン酸が好ましい。又、反応終了後、必要ならば濃度調整を行うこともできる。

#### 【0118】

上記共重合体（A）、共重合体（A1）、共重合体（A2）、重合体（D）及び重合体（E）の重量平均分子量としては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下「GPC」ともいう）によるポリエチレングリコール換算で1,000～500,000が適当であるが、5,000～300,000が好ましく、10,000～150,000がより好ましい。このような重量平均分子量の範囲を選ぶことで、より高い分散性能を発揮するセメント混和剤が得られる。

#### 【0119】

上記共重合体（A）とオキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基とカルボキシル基とを有する重合体（C）との比率、即ち、固形分（不揮発分）換算でのオキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基とカルボキシル基とを有する重合体（C）の共重合体（A）に対する配合割合（質量％）としては、1～10,000質量％の範囲である。併用する重合体の性能バランスによって最適な比率は異なるが、オキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基とカルボキシル基とを有する重合体（C）の共重合体（A）に対する質量割合（質量％）の好ましい範囲としては、5～2,000質量％であり、より好ましくは、10～1,000質量％、さらに好ましくは25～400質量％の範囲である。

#### 【0120】

同様に、上記共重合体（A1）と共重合体（A2）との比率、即ち、固形分（不揮発分）換算での共重合体（A2）の共重合体（A1）に対する配合割合（質量％）としては、1～10,000質量％の範囲である。併用する重合体の性能バランスによって最適な比率は異なるが、共重合体（A2）の共重合体（A1）に対する質量割合（質量％）の好ましい範囲としては、5～2,000質量％で

あり、より好ましくは、10～1,000質量%、さらに好ましくは25～400質量%の範囲である。

### 【0121】

本発明のセメント混和剤は、共重合体（A）、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）、アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）及びオキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基とカルボキシル基とを有する重合体（C）の4成分、あるいは、共重合体（A1）、共重合体（A2）、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a1）、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（a2）及びアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）の5成分を必須成分として含むものであるが、水溶液の形態でそのままセメント混和剤の主成分として使用してもよいし、又は、カルシウム、マグネシウム等の二価金属の水酸化物で中和して多価金属塩とした後に乾燥させたり、シリカ系微粉末等の無機粉体に担持して乾燥させたり、ドラム型乾燥装置、ディスク型乾燥装置又はベルト式乾燥装置を用いて支持体上に薄膜状に乾燥固化させた後に粉碎したりすることにより粉体化して使用してもよい。尚、共重合体（A）、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）及びアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）の3成分を含む組成物とオキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基とカルボキシル基とを有する重合体（C）とをそれぞれ別々に上記の方法で粉体化した後、配合して使用してもよいし、一方を液体、他方を粉体の状態でセメント組成物の混練時にそれぞれ配合してもよい。又、粉体化した本発明のセメント混和剤を予めセメント粉末やドライモルタルのような水を含まないセメント組成物に配合して、左官、床仕上げ、グラウト等に用いるプレミックス製品として使用してもよいし、共重合体（A）、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）及びアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）の3成分を含む組成物を粉体化して予めセメントに配合したプレミックスセメントを用い、オキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基とカルボキシル基とを有する重合体（C）を液体又は粉体の状態でセメント組成物の混練時に配合してもよい。

**【0 1 2 2】**

本発明のセメント混和剤は、各種水硬性材料、即ち、セメントや石膏等のセメント組成物やそれ以外の水硬性材料に用いることができる。このような水硬性材料と水と本発明のセメント混和剤とを含有し、さらに必要に応じて細骨材（砂等）や粗骨材（碎石等）を含む水硬性組成物の具体例としては、セメントペースト、モルタル、コンクリート、プラスター等が挙げられる。

**【0 1 2 3】**

上記水硬性組成物の中では、水硬性材料としてセメントを使用するセメント組成物が最も一般的であり、該セメント組成物は、本発明のセメント混和剤、セメント及び水を必須成分として含んでなる。このようなセメント組成物は、本発明の好ましい実施形態の1つである。

**【0 1 2 4】**

上記セメント組成物において使用されるセメントとしては、特に限定はない。例えば、ポルトランドセメント（普通、早強、超早強、中庸熱、耐硫酸塩及びそれぞれの低アルカリ形）、各種混合セメント（高炉セメント、シリカセメント、フライアッシュセメント）、白色ポルトランドセメント、アルミナセメント、超速硬セメント（1クリンカー速硬性セメント、2クリンカー速硬性セメント、リン酸マグネシウムセメント）、グラウト用セメント、油井セメント、低発熱セメント（低発熱型高炉セメント、フライアッシュ混合低発熱型高炉セメント、ベークライト高含有セメント）、超高強度セメント、セメント系固化材、エコセメント（都市ごみ焼却灰、下水汚泥焼却灰の一種以上を原料として製造されたセメント）等が挙げられ、さらに、高炉スラグ、フライアッシュ、シンダーアッシュ、クリンカーアッシュ、ハスクアッシュ、シリカヒューム、シリカ粉末、石灰石粉末等の微粉体や石膏を添加してもよい。又、骨材としては、砂利、碎石、水砕スラグ、再生骨材等以外に、珪石質、粘土質、ジルコン質、ハialアルミナ質、炭化珪素質、黒鉛質、クロム質、クロマグ質、マグネシア質等の耐火骨材が使用可能である。

**【0 1 2 5】**

上記セメント組成物においては、その1 m<sup>3</sup>あたりの単位水量、セメント使用

量及び水／セメント比としては、単位水量  $100 \sim 185 \text{ kg/m}^3$ 、使用セメント量  $200 \sim 800 \text{ kg/m}^3$ 、水／セメント比（質量比）  $= 0.1 \sim 0.7$  とすることが好ましく、より好ましくは、単位水量  $120 \sim 175 \text{ kg/m}^3$ 、使用セメント量  $250 \sim 800 \text{ kg/m}^3$ 、水／セメント比（質量比）  $= 0.2 \sim 0.65$  が推奨され、貧配合～富配合まで幅広く使用可能である。本発明のセメント混和剤は、高減水率領域、即ち、水／セメント比（質量比）  $= 0.15 \sim 0.5$ （好ましくは  $0.15 \sim 0.4$ ）といった水／セメント比の低い領域においても使用可能であり、さらに、単位セメント量が多く水／セメント比が小さい高強度コンクリート、単位セメント量が  $300 \text{ kg/m}^3$  以下の貧配合コンクリートのいずれにも有効である。

#### 【0126】

上記セメント組成物における本発明のセメント混和剤の配合割合としては、例えば、水硬セメントを用いるモルタルやコンクリート等に使用する場合には、固形分換算でセメント質量の  $0.01 \sim 10.0$  質量%とすることが好ましい。このような添加量により、単位水量の低減、強度の増大、耐久性の向上等の各種の好ましい諸効果がもたらされる。上記配合割合が  $0.01\%$  未満では、性能的に充分とはならないおそれがあり、逆に  $10.0\%$  を超える多量を使用しても、その効果は実質上頭打ちとなり経済性の面からも不利となるおそれがある。配合割合の好適範囲としては、より好ましくは  $0.02 \sim 5.0$  質量%であり、さらに好ましくは  $0.05 \sim 3.0$  質量%であり、特に好ましくは  $0.1 \sim 2.0$  質量%である。

#### 【0127】

上記セメント組成物は、高温等の厳しい環境下においても高い分散保持性能を有し、かつ、粘性低減性をも発揮し、しかも高減水率領域においてもこれらの特性を充分に有することから、レディーミクストコンクリート、コンクリート2次製品（プレキャストコンクリート）用のコンクリート、遠心成形用コンクリート、振動締め固め用コンクリート、蒸気養生コンクリート、吹付けコンクリート等に有効であり、さらに、中流動コンクリート（スランプ値が  $22 \sim 25 \text{ cm}$  の範囲のコンクリート）、高流動コンクリート（スランプ値が  $25 \text{ cm}$  以上で、スラ

ンプフロー値が 5 0 ~ 7 0 c m の範囲のコンクリート)、自己充填性コンクリート、セルフレベリング材等の高い流動性を要求されるモルタルやコンクリートにも有効である。

#### 【0 1 2 8】

本発明のセメント混和剤は、公知のセメント分散剤と併用することが可能であり、複数の公知のセメント分散剤の併用も可能である。併用する公知のセメント分散剤としては、分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系分散剤 (S) が好ましい。分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系分散剤 (S) を併用することにより、セメントの銘柄やロット No. にらず安定した分散性能を発揮するセメント混和剤となる。スルホン酸系分散剤 (S) は、主にスルホン酸基によってもたらされる静電的反発によりセメントに対する分散性を発現する分散剤であって、公知の各種スルホン酸系分散剤を用いることができるが、分子中に芳香族基を有する化合物であることが好ましい。具体的には、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物、メチルナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物、アントラセンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物等のポリアルキルアリアルスルホン酸塩系；メラミンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物等のメラミンホルマリン樹脂スルホン酸塩系；アミノアリアルスルホン酸-フェノール-ホルムアルデヒド縮合物等の芳香族アミノスルホン酸塩系；リグニンスルホン酸塩、変成リグニンスルホン酸塩等のリグニンスルホン酸塩系；ポリスチレンスルホン酸塩系等の各種スルホン酸系分散剤が挙げられる。水／セメント比が高いコンクリートの場合にはリグニンスルホン酸塩系の分散剤が好適に用いられ、一方、より高い分散性能が要求される水／セメント比が中程度のコンクリートの場合には、ポリアルキルアリアルスルホン酸塩系、メラミンホルマリン樹脂スルホン酸塩系、芳香族アミノスルホン酸塩系、ポリスチレンスルホン酸塩系等の分散剤が好適に用いられる。尚、分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系分散剤 (S) を 2 種類以上併用してもよい。

#### 【0 1 2 9】

本発明のセメント混和剤は、上記のスルホン酸系分散剤 (S) 以外に、オキシカルボン酸系化合物 (D) を含むことが好ましい。オキシカルボン酸系化合物 (

D)を含むことにより、高温の環境下においてもより高い分散保持性能を発揮することができる。本発明で用いられるオキシカルボン酸系化合物 (D) としては、炭素原子数 4 ~ 10 のオキシカルボン酸もしくはその塩が好ましく、例えば、グルコン酸、グルコヘプトン酸、アラボン酸、リンゴ酸、クエン酸や、これらのナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アンモニウム、トリエタノールアミン等の無機塩又は有機塩等が挙げられる。中でも、グルコン酸もしくはその塩を用いることが好ましい。尚、これらは単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。特に、貧配合コンクリートの場合には、分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系分散剤 (S) としてリゲニンスルホン酸塩系の分散剤を用い、オキシカルボン酸系化合物 (D) としてグルコン酸もしくはその塩を用いることが好ましい。

#### 【0130】

本発明のセメント混和剤とスルホン酸系分散剤 (S) とを併用する場合、本発明のセメント混和剤中の共重合体 (A) とオキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基とカルボキシル基とを有する重合体 (C) との合計量とスルホン酸系分散剤 (S) との配合比率、即ち、固形分換算での  $((\text{共重合体 (A)} + \text{重合体 (C)}) / \text{スルホン酸系分散剤 (S)})$  (質量%) は、 $1 \sim 99 / 99 \sim 1$  が好ましく、 $5 \sim 95 / 95 \sim 5$  がより好ましく、 $10 \sim 90 / 90 \sim 10$  がさらに好ましく、 $20 \sim 80 / 80 \sim 20$  がとりわけ好ましい。又、本発明のセメント混和剤とオキシカルボン酸系化合物 (D) とを併用する場合、本発明のセメント混和剤中の共重合体 (A) とオキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基とカルボキシル基とを有する重合体 (C) との合計量とオキシカルボン酸系化合物 (D) との配合比率、即ち、固形分換算での  $((\text{共重合体 (A)} + \text{重合体 (C)}) / \text{オキシカルボン酸系化合物 (D)})$  (質量%) は、 $1 \sim 99 / 99 \sim 1$  が好ましく、 $5 \sim 95 / 95 \sim 5$  がより好ましく、 $10 \sim 90 / 90 \sim 10$  がさらに好ましく、 $20 \sim 80 / 80 \sim 20$  がとりわけ好ましい。さらに、本発明のセメント混和剤、分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系分散剤 (S) 及びオキシカルボン酸系化合物 (D) の 3 成分を併用する場合、本発明のセメント混和剤中の共重合体 (A) とオキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基とカルボ

キシル基とを有する重合体 (C) との合計量、分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系分散剤 (S) 及びオキシカルボン酸系化合物 (D) の配合比率、即ち、固形分換算での  $((\text{共重合体 (A)} + \text{重合体 (C)}) / \text{分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系分散剤 (S)} / \text{オキシカルボン酸系化合物 (D)})$  (質量%) としては、 $1 \sim 98 / 1 \sim 98 / 1 \sim 98$  が好ましく、 $5 \sim 90 / 5 \sim 90 / 5 \sim 90$  がより好ましく、 $10 \sim 90 / 5 \sim 85 / 5 \sim 85$  がさらに好ましく、 $20 \sim 80 / 10 \sim 70 / 10 \sim 70$  がとりわけ好ましい。

### 【0131】

又、上記セメント組成物は、以下の (1) ~ (11) に例示するような他の公知のセメント添加剤 (材) を含有することができる。

(1) 水溶性高分子物質：ポリアクリル酸 (ナトリウム)、ポリメタクリル酸 (ナトリウム)、ポリマレイン酸 (ナトリウム)、アクリル酸・マレイン酸共重合体のナトリウム塩等の不飽和カルボン酸重合体；メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等の非イオン性セルロースエーテル類；メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等の多糖類のアルキル化又はヒドロキシアアルキル化誘導体の一部又は全部の水酸基の水素原子が、炭素原子数 8 ~ 40 の炭化水素鎖を部分構造として有する疎水性置換基と、スルホン酸基又はそれらの塩を部分構造として有するイオン性親水性置換基で置換されてなる多糖誘導体；酵母グルカンやキサントガム、 $\beta$ -1,3 グルカン類 (直鎖状、分岐鎖状の何れでもよく、一例を挙げれば、カードラン、パラミロン、パキマン、スクレログルカン、ラミナラン等) 等の微生物醗酵によって製造される多糖類；ポリアクリルアミド；ポリビニルアルコール；デンプン；デンプンリン酸エステル；アルギン酸ナトリウム；ゼラチン；分子内にアミノ基を有するアクリル酸のコポリマー及びその四級化合物等。

(2) 高分子エマルジョン：(メタ) アクリル酸アルキル等の各種ビニル単量体の共重合体等。

(3) オキシカルボン酸系化合物 (D) 以外の硬化遅延剤：グルコース、フラク

トース、ガラクトース、サッカロース、キシロース、アピオース、リボース、異性化糖等の単糖類や、二糖、三糖等のオリゴ糖、又はデキストリン等のオリゴ糖、又はデキストラン等の多糖類、これらを含む糖蜜類等の糖類；ソルビトール等の糖アルコール；珪弗化マグネシウム；リン酸並びにその塩又はホウ酸エステル類；アミノカルボン酸とその塩；アルカリ可溶タンパク質；フミン酸；タンニン酸；フェノール；グリセリン等の多価アルコール；アミノトリ（メチレンホスホン酸）、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）及びこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等のホスホン酸及びその誘導体等。

（４）早強剤・促進剤：塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム等の可溶性カルシウム塩；塩化鉄、塩化マグネシウム等の塩化物；硫酸塩；水酸化カリウム；水酸化ナトリウム；炭酸塩；チオ硫酸塩；ギ酸及びギ酸カルシウム等のギ酸塩；アルカノールアミン；アルミナセメント；カルシウムアルミネートシリケート等。

（５）オキシアルキレン系以外の消泡剤：燈油、流動パラフィン等の鉱油系消泡剤；動植物油、ごま油、ひまし油、これらのアルキレンオキシド付加物等の油脂系消泡剤；オレイン酸、ステアリン酸、これらのアルキレンオキシド付加物等の脂肪酸系消泡剤；グリセリンモノリシノレート、アルケニルコハク酸誘導体、ソルビトールモノラウレート、ソルビトールトリオレエート、天然ワックス等の脂肪酸エステル系消泡剤；オクチルアルコール、ヘキサデシルアルコール、アセチレンアルコール、グリコール類等のアルコール系消泡剤；アクリレートポリアミン等のアミド系消泡剤；リン酸トリブチル、ナトリウムオクチルホスフェート等のリン酸エステル系消泡剤；アルミニウムステアレート、カルシウムオレエート等の金属石鹸系消泡剤；ジメチルシリコン油、シリコンペースト、シリコンエマルジョン、有機変性ポリシロキサン（ジメチルポリシロキサン等のポリオルガノシロキサン）、フルオロシリコン油等のシリコン系消泡剤等。

（６）A E 剤：樹脂石鹸、飽和あるいは不飽和脂肪酸、ヒドロキシステアリン酸ナトリウム、ラウリルサルフェート、A B S（アルキルベンゼンスルホン酸）、

LAS（直鎖アルキルベンゼンスルホン酸）、アルカンスルホネート、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテル、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテル硫酸エステル又はその塩、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテルリン酸エステル又はその塩、蛋白質材料、アルケニルスルホコハク酸、 $\alpha$ -オレフィンスルホネート等。

（7）その他界面活性剤：オクタデシルアルコールやステアリルアルコール等の分子内に6～30個の炭素原子を有する脂肪族1価アルコール、アビエチルアルコール等の分子内に6～30個の炭素原子を有する脂環式1価アルコール、ドデシルメルカプタン等の分子内に6～30個の炭素原子を有する1価メルカプタン、ノニルフェノール等の分子内に6～30個の炭素原子を有するアルキルフェノール、ドデシルアミン等の分子内に6～30個の炭素原子を有するアミン、ラウリン酸やステアリン酸等の分子内に6～30個の炭素原子を有するカルボン酸に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシドを10モル以上付加させたポリアルキレンオキシド誘導体類；アルキル基又はアルコキシ基を置換基として有してもよい、スルホン基を有する2個のフェニル基がエーテル結合した、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩類；各種アニオン性界面活性剤；アルキルアミンアセテート、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド等の各種カチオン性界面活性剤；各種ノニオン性界面活性剤；各種両性界面活性剤等。

（8）防水剤：脂肪酸（塩）、脂肪酸エステル、油脂、シリコン、パラフィン、アスファルト、ワックス等。

（9）防錆剤：亜硝酸塩、リン酸塩、酸化亜鉛等。

（10）ひび割れ低減剤：ポリオキシアルキルエーテル等。

（11）膨張材；エトリンガイト系、石炭系等。

### 【0132】

その他の公知のセメント添加剤（材）としては、セメント湿潤剤、増粘剤、分離低減剤、凝集剤、乾燥収縮低減剤、強度増進剤、セルフレベリング剤、防錆剤、着色剤、防カビ剤等を挙げることができる。これら公知のセメント添加剤（材）は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

## 【0133】

上記セメント組成物において、セメント及び水以外の成分についての特に好適な実施形態としては、次の(1)～(4)が挙げられる。

## 【0134】

(1) <1>本発明のセメント混和剤、及び、<2>オキシアルキレン系消泡剤の2成分を必須とする組み合わせ。オキシアルキレン系消泡剤としては、ポリオキシアルキレン類、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル類、ポリオキシアルキレンアセチレンエーテル類、ポリオキシアルキレンアルキルアミン類等が使用可能であるが、ポリオキシアルキレンアルキルアミン類が特に好適である。尚、<2>のオキシアルキレン系消泡剤の配合質量比としては、<1>のセメント混和剤に対して0.01～20質量%の範囲が好ましい。

## 【0135】

(2) <1>本発明のセメント混和剤、及び、<2>材料分離低減剤の2成分を必須とする組み合わせ。材料分離低減剤としては、非イオン性セルロースエーテル類等の各種増粘剤、部分構造として炭素原子数4～30の炭化水素鎖からなる疎水性置換基と炭素原子数2～18のアルキレンオキシドを平均付加モル数で2～300付加したポリオキシアルキレン鎖とを有する化合物等が使用可能である。尚、<1>のセメント混和剤と<2>の材料分離低減剤との配合質量比としては、10/90～99.99/0.01が好ましく、50/50～99.9/0.1がより好ましい。この組み合わせのセメント組成物は、高流動コンクリート、自己充填性コンクリート、セルフレベリング材として好適である。

## 【0136】

(3) <1>本発明のセメント混和剤、<2>促進剤の2成分を必須とする組み合わせ。促進剤としては、塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム等の可溶性カルシウム塩類、塩化鉄、塩化マグネシウム等の塩化物類、チオ硫酸塩、ギ酸及びギ酸カルシウム等のギ酸塩類等が使用可能である。尚、<1>のセメント混和剤と<2>の促進剤との配合質量比としては、10/90～99.9/0.1が好ましく、20/80～99/1がより好ましい。

## 【0137】

(4) <1>本発明のセメント混和剤、<2>オキシアルキレン系消泡剤及び<3>A E 剤の 3 成分を必須とする組み合わせ。オキシアルキレン系消泡剤としては、ポリオキシアルキレン類、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル類、ポリオキシアルキレンアセチレンエーテル類、ポリオキシアルキレンアルキルアミン類等が使用可能であるが、ポリオキシアルキレンアルキルアミン類が特に好適である。尚、<1>のセメント混和剤と<2>の消泡剤の配合質量比としては、<1>のセメント混和剤に対して 0. 0 1 ~ 2 0 質量%が好ましい。一方、<3>の A E 剤の配合質量比としては、セメントに対して 0. 0 0 1 ~ 2 質量%が好ましい。

#### 【0 1 3 8】

##### 【実施例】

以下に実施例を挙げ、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、特にことわりのない限り、「%」は質量%を、「部」は質量部を表わすものとする。

#### 【0 1 3 9】

製造例において、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体の製造時に副生するポリアルキレングリコールの生成量は、下記の条件で測定した。

#### 【0 1 4 0】

<ポリアルキレングリコールの生成量の測定条件>

機 種：島津製作所社 LC-10

検出器：示差屈折計（R I）検出器（H I T A C H I 3 3 5 0 R I M O N I T O R）

溶離液：種類 イオン交換水

流量 1. 5 m l / 分

カラム：種類 昭和電工（株）製、「S h o d e x GF-3 1 0」4. 6 × 3 0 0 m m

温度 4 0 ℃

製造例において、各単量体の反応率及び得られた共重合体の重量平均分子量は、下記の条件で測定した。

## 【0141】

<各原料単量体の反応率測定条件>

機 種: 日本分光社 B o r w i n

検出器: 示差屈折計 (R I) 検出器 (H I T A C H I 3350 R I M O N I T O R)

溶離液: 種類 アセトニトリル / 0.1%りん酸イオン交換水溶液 = 50 / 50 (v o l %)

流量 1.0 ml / 分

カラム: 種類 東ソー (株) 製、「ODS-120T」+「ODS-80Ts」各 4.6 × 250 mm

温度 40℃

<共重合体の重量平均分子量測定条件>

機 種: W a t e r s L C M 1

検出器: 示差屈折計 (R I) 検出器 (W a t e r s 410)

溶離液: 種類 アセトニトリル / 0.05M酢酸ナトリウムイオン交換水溶液 = 40 / 60 (v o l %)、酢酸で p H 6.0 に調整

流量 0.6 ml / 分

カラム: 種類 東ソー (株) 製、「TSK-GEL G4000SWXL」+「G3000SWXL」+「G2000SWXL」+「GUARD COLUMN」各 7.8 × 300 mm、6.0 × 40 mm

温度 40℃

検量線: ポリエチレングリコール基準

<製造例 1>

温度計、攪拌機、窒素及びアルキレンオキシド導入管を備えたステンレス製高压反応器に不飽和アルコールとしてメタリルアルコール (2-メチル-2-プロペン-1-オール) 982部、付加反応触媒として水酸化ナトリウム3.5部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で150℃まで加熱した。そして、安全圧下で150℃を保持したままエチレンオキシド6279部を反応器内に導入し、アルキレンオキシド付加反応が完結するまでその温度を保持し

て反応を終了した。得られた反応生成物（以下、M-1と称す。）は、メタリルアルコールに平均10モルのエチレンオキシドが付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（以下、MAL-10と称す。）とともに、副生成物としてアルケニル基を有しない非重合性のポリアルキレングリコール（ポリエチレングリコール）を含むものであり、ポリエチレングリコールの生成量は、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体に対して4.0質量%であった。

#### 【0142】

##### <製造例2～4>

不飽和アルコール、付加反応触媒である水酸化ナトリウム、アルキレンオキシドの種類及び使用量を表1に示すように変更したこと以外は製造例1と同様にして、不飽和アルコールへのアルキレンオキシド付加反応を行ない、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体とアルケニル基を有しない非重合性のポリアルキレングリコールとを含む反応生成物（M-2）～（M-5）を得た。尚、アルキレンオキシド付加反応は全て150℃で行った。得られた反応生成物における不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体に対する副生したアルケニル基を有しない非重合性のポリアルキレングリコールの生成量（質量%）は表1に示す。

#### 【0143】

【表 1】

製 造 例	反 応 生 成 物 路 号	不飽和ポリアルキレングリ コールエーテ ル系単量体 路号	不飽和アルコール		エチレンオキシド		水酸化ナ トリウム	副生ポリアルキレングリコール	
			種類	使用量 (部)	使用量 (部)	平均付 加モル数		種類	生成量 (%)
1	M-1	MAL-10	メタリルアルコール	982	6279	10	3.5	ポリエチレングリコール	4.0
2	M-2	MAL-100	メタリルアルコール	98	6390	100	3.1	ポリエチレングリコール	6.4
3	M-3	AL-25	アリルアルコール	316	6145	25	3.1	ポリエチレングリコール	2.3
4	M-4	AL-75	アリルアルコール	105	6195	75	3.1	ポリエチレングリコール	3.2

【0144】

＜製造例 5－共重合体（A－1）の製造＞

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応

容器に、イオン交換水 297.8 部、製造例 1 で得られた反応生成物 (M-1) 416.0 部 (MAL-10 を 400 部、ポリエチレングリコールを 16.0 部含有)、及びマレイン酸 103.6 部を仕込み、65℃に昇温した。反応容器を 65℃に保った状態で過酸化水素 1.306 部とイオン交換水 24.81 部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。次いで、2-ヒドロキシエチルアクリレート 28.6 部を反応容器内に 1 時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水 32.1 部にエリソルビン酸 1.691 部を溶解させた水溶液を反応容器内に 1 時間かけて滴下した。その後、1 時間引き続いて 65℃に温度を維持した後、重合反応を終了した。尚、重合成分濃度 (全単量体成分の全原料に対する質量%濃度) は 60%であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を pH 7 に中和し、共重合体 (A-1) を含む水溶液を得た。

#### 【0145】

##### <製造例 6-共重合体 (A-2) の製造>

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水 273.0 部、製造例 2 で得られた反応生成物 (M-2) 425.6 部 (MAL-100 を 400 部、ポリエチレングリコールを 25.6 部含有)、及びマレイン酸 21.8 部を仕込み、65℃に昇温した。反応容器を 65℃に保った状態で過酸化水素 0.189 部とイオン交換水 3.59 部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。次いで、イオン交換水 4.65 部に L-アスコルビン酸 0.245 部を溶解させた水溶液を反応容器内に 1 時間かけて滴下した。その後、1 時間引き続いて 65℃に温度を維持した後、重合反応を終了した。尚、重合成分濃度 (全単量体成分の全原料に対する質量%濃度) は 60%であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を pH 7 に中和し、共重合体 (A-2) を含む水溶液を得た。

#### 【0146】

##### <製造例 7-共重合体 (A-3) の製造>

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水 85.4 部、製造例 3 で得られた反応生成物 (M-3) 4

0 9 . 2 部 (A L - 2 5 を 4 0 0 部、ポリエチレングリコールを 9 . 2 部含有)、及びマレイン酸 6 3 . 4 部を仕込み、6 5 °C に昇温した。反応容器を 6 5 °C に保った状態で過酸化水素 2 . 7 2 0 部とイオン交換水 5 1 . 6 8 部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。次いで、2 - ヒドロキシエチルアクリレート 1 2 . 5 部を反応容器内に 1 時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水 6 6 . 9 部にエリソルビン酸 3 . 5 2 3 部を溶解させた水溶液を反応容器内に 1 時間かけて滴下した。その後、1 時間引き続いて 6 5 °C に温度を維持した後、重合反応を終了した。尚、重合成分濃度 (全単量体成分の全原料に対する質量 % 濃度) は 7 0 % であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を p H 7 に中和し、共重合体 (A - 3) を含む水溶液を得た。

#### 【 0 1 4 7 】

##### < 製造例 8 - 共重合体 (A - 4) の製造 >

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水 1 4 0 . 3 部、製造例 4 で得られた反応生成物 (M - 4) 4 1 2 . 8 部 (A L - 7 5 を 4 0 0 部、ポリエチレングリコールを 1 2 . 8 部含有)、及びマレイン酸 2 8 . 7 部を仕込み、6 5 °C に昇温した。反応容器を 6 5 °C に保った状態で過酸化水素 0 . 9 9 7 部とイオン交換水 1 8 . 9 3 部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。次いで、イオン交換水 2 4 . 5 2 部に L - アスコルビン酸 1 . 2 9 1 部を溶解させた水溶液を反応容器内に 1 時間かけて滴下した。その後、1 時間引き続いて 6 5 °C に温度を維持した後、重合反応を終了した。尚、重合成分濃度 (全単量体成分の全原料に対する質量 % 濃度) は 7 0 % であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を p H 7 に中和し、共重合体 (A - 4) を含む水溶液を得た。

#### 【 0 1 4 8 】

##### < 製造例 9 - 重合体 (D - 1) の製造 >

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水 1 6 9 8 部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 8 0 °C まで加熱した。次に、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (エチレンオキシドの平均付加モル数 2 5 個) 1 8 4 8 部、メ

タクリル酸 152 部及びイオン交換水 500 部を混合し、さらに連鎖移動剤として 3-メルカプトプロピオン酸 11.9 部を均一に混合することにより、単量体混合物水溶液を調製した。この単量体混合物水溶液及び 10% 過硫酸アンモニウム水溶液 184 部をそれぞれ 4 時間かけて滴下し、滴下終了後さらに 10% 過硫酸アンモニウム水溶液 46 部を 1 時間で滴下した。その後、1 時間引き続いて 80℃ に温度を維持し、重合反応を完結させた。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を pH 7 に中和し、重合体 (D-1) を含む水溶液を得た。

#### 【0149】

##### <製造例 10-重合体 (D-2) の製造>

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水 1698 部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 80℃ まで加熱した。次に、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (エチレンオキシドの平均付加モル数 25 個) 1668 部、メタクリル酸 332 部及びイオン交換水 500 部を混合し、さらに連鎖移動剤として 3-メルカプトプロピオン酸 16.7 部を均一に混合することにより、単量体混合物水溶液を調製した。この単量体混合物水溶液及び 10% 過硫酸アンモニウム水溶液 184 部をそれぞれ 4 時間かけて滴下し、滴下終了後さらに 10% 過硫酸アンモニウム水溶液 46 部を 1 時間で滴下した。その後、1 時間引き続いて 80℃ に温度を維持し、重合反応を完結させた。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を pH 7 に中和し、重合体 (D-2) を含む水溶液を得た。

#### 【0150】

##### <製造例 11-重合体 (E-1) の製造>

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水 1291 部、3-メチルー3-ブテン-1-オールにエチレンオキシドを平均 50 モル付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテル 1812 部、マレイン酸 188 部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 60℃ に昇温した。NC-32W (日宝化学社製 2, 2'-ア

ゾビスー2メチルプロピオンアミジン塩酸塩の87%品)の15%水溶液50部を加え7時間60℃に温度を維持し、さらに温度を80℃まで上昇後1時間攪拌して重合反応を終了した。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液をpH7に中和し、重合体(E-1)を含む水溶液を得た。

#### 【0151】

各製造例における、各原料単量体の反応率(%)及び得られた共重合体水溶液に含まれる共重合体の分析結果[共重合組成比(質量%)、不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体由来の構成単位量(モル%)、未中和型共重合体換算のカルボン酸量(meq/g)、重量平均分子量、中和型共重合体に対する不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(単量体(a))の含有量(質量%)、中和型共重合体に対するアルケニル基を有しない非重合性のポリアルキレングリコール(B)の含有量(質量%)]を表2に示す。

#### 【0152】

【表 2】

(共) 重合体	各単量体の反応率 (%)		共重合組成比 (質量%)		A O 体 由来構 成単位 (mol%)	未中和型 換算加算 酸量 (meq/g)	重量平 均分子 量	A O 体 含有量 (%) * 1	ポリグリ コール 含有量 (%) * 2
	A O 体 / M A / その他		A O 体 / M A / その他						
A-1	89.5/89.7/HEA 98.4		69.6/24.9/HEA 5.5		40.1	3.34	16500	8.2	3.1
A-2	80.7/77.0/0.0		93.3/6.7/0.0		33.3	0.85	34800	22.3	7.4
A-3	70.0/69.0/HEA 97.8		79.4/17.1/HEA 3.5		33.4	2.25	15300	34.0	2.6
A-4	61.0/59.0/0.0		91.3/8.7/0.0		33.3	1.12	23500	58.4	4.8
D-1	100.0/0.0/MAA 100.0		90.6/0.0/MAA 9.4		—	0.89	31000	—	—
D-2	100.0/0.0/MAA 100.0		80.0/0.0/MAA 20.0		—	1.93	24000	—	—
E-1	90.0/90.1/0.0		87.5/12.5/0.0		32.7	1.62	27000	—	—

注: \* 1 および \* 2 は、いずれも中和型共重合体に対する含有量である。

【0153】

尚、表 2 においては、下記の略号を用いた。

A O 体: 共重合体 (A) の場合=不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (単量体 (a))、重合体 (D) の場合= (ポリ) アルキレングリコールモノ (メタ) アクリル酸エステル系単量体 (d)、重合体 (E) の場合=不飽和 (

ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (f)

MA : マレイン酸

HEA : 2-ヒドロキシエチルアクリレート

#### <コンクリート試験>

セメントとして普通ポルトランドセメント (太平洋セメント社製)、細骨材として大井川水系産陸砂、粗骨材として青梅産碎石、混練水として水道水を用い、下記の配合でコンクリート組成物を調製した。尚、コンクリート組成物の温度が  $15^{\circ}\text{C}$  の試験温度になるように、試験に使用する材料、強制練りミキサー、測定器具類を上記の試験温度雰囲気下で調温し、混練及び各測定は上記の試験温度雰囲気下で行った。

#### 【0154】

コンクリート組成物の調製は、次のようにして行なった。まず、細骨材 (大井川水系産陸砂)  $658\text{ kg/m}^3$  を  $50\text{ L}$  強制式パン型ミキサーにより  $10$  秒間混練した後、セメント (太平洋セメント社製普通ポルトランドセメント)  $580\text{ kg/m}^3$  を加えて  $10$  秒間混練した。その後、初期のスランプフロー値が  $600 \pm 50\text{ mm}$  となる量のセメント混和剤を含む水道水  $174\text{ kg/m}^3$  を加えて  $150$  秒間混練した。その後、さらに、粗骨材 (青梅産碎石)  $895\text{ kg/m}^3$  を加えて  $90$  秒間混練して、コンクリート組成物を得た。尚、コンクリート組成物中の気泡がコンクリート組成物の流動性に及ぼす影響を避けるために、AE 剤 (ビンソール W (商品名、樹脂石鹼系、山宗化学社製)) とオキシアルキレン系消泡剤 (サーフィノール 440 (商品名、アセチレンアルコールにアルキレンオキシドを付加重合させたアセチレンエーテル類、日信化学工業社製)) とを用いて、初期の空気量が  $5.5 \pm 0.5\%$  となる様に調整した。尚、水/セメント比 (質量比) =  $0.30$ 、細骨材率 [細骨材 / (細骨材 + 粗骨材)] (容積比) =  $0.424$  であった。

#### 【0155】

尚、共重合体を含む水溶液中の固形分 [不揮発成分] は、上記製造例で得られた共重合体を含む水溶液を適量計量して  $130^{\circ}\text{C}$  で加熱乾燥することにより揮発成分を除去して測定し、セメントと配合する際に所定量の固形分 [不揮発成分]

が含まれるように重合体を含む水溶液を計量して使用した。

セメントに対する共重合体 (A) (又は共重合体 (A 1)) の量 (質量%)、不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) (又は単量体 (a 1) と単量体 (a 2) との合計量) の量 (質量%)、アルケニル基を有しない非重合性の (ポリ) アルキレングリコール (B) の量 (質量%)、オキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基とカルボキシル基とを有する重合体 (C) (又は共重合体 (A 2))、の量 (質量%)、セメント混和剤としての合計量 (質量%) 及び共重合体 (A) (又は共重合体 (A 1)) に対するオキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基とカルボキシル基とを有する重合体 (C) (又は共重合体 (A 2)) の割合 (質量%) は表 3 に示す。

#### 【0156】

評価試験項目と測定方法は下記の通りである。

#### 【0157】

1) スランプフロー値の経時変化; J I S - A - 1 1 0 1 に準じて測定した。尚、保持率として、5 分後のスランプフロー値に対する 1 2 0 分後のスランプフロー値の比率 (%) を算出した。

#### 【0158】

2) 拡がり速度 (コンクリート組成物の粘性低下の効果の評価試験法); 初期のスランプフロー値の測定の際に、スランプコーンを引き上げてからフロー値 5 0 0 mm に達するまでに要する時間を測定し、この時間を拡がり速度 (秒) とした。尚、この時間の短いものほど、高シェアー下での粘性低減効果が優れていることを示す。

#### 【0159】

3) 空気量; J I S - A - 1 1 2 8 に準じて測定した。

#### 【0160】

【表 3】

区分	共重合体 (A) 略号	重合体 (C) 略号	共重合 体 (A) の量/セ メント (%)	単量体 (a) の量/セ メント (%)	ポリメ リコロ ン (B) の量/セ メント (%)	重合体 (C) の量/セ メント (%)	混和剤 合計量 /セメント (%)	重合体 (C) 又は共重合体 (A2) / 共 重合体 (A) 又は共重合体 (A1) (%)	スランブフロー値 (mm)				拡が り速 度 (sec)	保持率 (%) (120分後の スランブフロー 値/5分後のス ランブフロー 値)
									5分 後	60分 後	90分 後	120 分後		
実施例1	A-1	A-2	0.0719	0.0334	0.0114	0.1233	0.240	172	605	580	530	480	10.4	79.3
実施例2	A-3	A-4	0.0732	0.0964	0.0078	0.1226	0.300	168	590	575	530	450	10.8	76.3
実施例3	A-3	A-2	0.0732	0.0524	0.0110	0.1233	0.260	169	600	580	540	470	11.2	78.3
実施例4	A-1	D-1	0.1258	0.0103	0.0039	0.2000	0.340	59	580	575	550	515	12.0	88.8
実施例5	A-3	D-1	0.1244	0.0423	0.0032	0.2000	0.370	161	585	580	555	525	12.5	89.7
実施例6	A-2	D-2	0.1233	0.0275	0.0091	0.1400	0.300	114	590	570	540	475	11.4	80.5
実施例7	A-4	E-1	0.1226	0.0715	0.0059	0.1800	0.380	147	580	570	530	460	11.5	79.3
比較例1	A-1	—	0.1797	0.0147	0.0056	0.0000	0.200	—	640	560	440	290	8.3	45.3
比較例2	A-2	—	0.2467	0.0550	0.0183	0.0000	0.320	—	595	580	560	530	14.5	89.1
比較例3	A-3	—	0.1756	0.0598	0.0046	0.0000	0.240	—	630	555	445	300	9.2	47.6
比較例4	A-4	—	0.2452	0.1431	0.0117	0.0000	0.400	—	580	565	545	510	13.6	87.9
比較例5	—	D-1	0.0000	0.0000	0.0000	0.8000	0.800	—	550	620	610	590	18.7	107.3
比較例6	—	D-2	0.0000	0.0000	0.0000	0.2000	0.200	—	620	570	480	350	9.8	56.5
比較例7	—	E-1	0.0000	0.0000	0.0000	0.2500	0.250	—	600	575	505	380	10.2	63.3

## 【0161】

表3から、共重合体(A-1)又は共重合体(A-3)を含む水溶液を用いた比較例1、2の場合は、必要添加量は少なく、拡がり速度は早い、スランプフロー値の経時変化が著しく大きいことがわかる。同様に、重合体(D-2)又は重合体(E-1)を含む水溶液を用いた比較例6、7の場合は、必要添加量は少なく、拡がり速度は早い、スランプフロー値の経時変化が大きいことがわかる。一方、共重合体(A-2)、共重合体(A-4)又は重合体(D-1)を含む水溶液を用いた比較例2、4、5の場合は、スランプフロー値の経時変化は小さいが、必要添加量が多く、拡がり速度も遅いことがわかる。これに対し、共重合体(A-1)と(A-2)、(A-3)と(A-4)、(A-3)と(A-2)、(A-1)と(D-1)、(A-3)と(D-1)、(A-2)と(D-2)又は(A-4)と(E-1)とを併用した本発明のセメント混和剤を用いた実施例1～7の場合は、必要添加量は少なく、拡がり速度は速く、スランプフロー値の経時変化は小さかった。

## 【0162】

## 【発明の効果】

本発明のセメント混和剤は、高減水率領域においても高い分散性と分散保持性を発揮するとともに、低温時においても十分な初期分散性と粘性低減性を発揮し、ワーカビリティを改善することが可能である。又、本発明のセメント混和剤を配合したセメント組成物によれば、優れた流動性を示し、品質管理上の問題を改善することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高減水率領域においても高い分散性と分散保持性とを発揮するとともに、低温時においても十分な初期分散性と粘性低減性を発揮してワーカビリティを改善しうるセメント混和剤及びこれを用いたセメント組成物を提供する。

【解決手段】 共重合体（A）、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）、アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）及びオキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基とカルボキシル基とを有する重合体（C）の4成分を必須成分として含み、かつ、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）の含有量が共重合体（A）に対して1～100質量%であり、アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）の含有量が共重合体（A）に対して1～50質量%であり、オキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基とカルボキシル基とを有する重合体（C）の含有量が共重合体（A）に対して1～10,000質量%であり、該共重合体（A）は、該単量体（a）由来の構成単位（I）とマレイン酸系単量体（b）由来の構成単位（II）とを必須の構成単位として有し、かつ、構成単位（I）と構成単位（II）とが各々全構成単位中の1質量%以上を占めるものであるセメント混和剤。セメント組成物は、上記セメント混和剤、セメント及び水を必須成分とする。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 0 4 4 1 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 6 2 8 ]

1. 変更年月日

2 0 0 0 年 1 2 月 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府大阪市中心区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号

氏 名

株式会社日本触媒